621.13
Ak1s

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР
ПОЧВЕННЫЙ ИНСТИТУТ им. В. В. ДОКУЧАЕВА

РУКОВОДСТВО ДЛЯ ПОЛЕВЫХ
И
ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПОЧВ

V
ТОМ

MAY 6 - 1949

СОВРЕМЕННЫЕ АГРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЧВ

ВЫПУСК 1

1944
ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

20

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ПОЧВЕННЫЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ В. В. ДОКУЧАЕВА

РУКОВОДСТВО ДЛЯ ПОЛЕВЫХ
И ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПОЧВ

ТОМ V

СОВРЕМЕННЫЕ АГРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЧВ

MAY 6 - 1949

ВЫПУСК I

ЛАБОРАТОРНЫЕ МЕТОДЫ

Под редакцией
академика Д. Н. ПРЯНИШНИКОВА,
Д. Л. АСКИНАЗИ и А. В. СОКОЛОВА

NAT.
HIST.

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА 1944 ЛЕНИНГРАД

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР ИЗДАНИЯ
ДИРЕКТОР ПОЧВЕННОГО ИНСТИТУТА
АКАДЕМИК *Л. И. ПРАСОЛОВ*

621.13
Ak1s

ПРЕДИСЛОВИЕ

Применение удобрений является основным приемом повышения урожайности сельскохозяйственных культур. Рациональное использование удобрений невозможно без учета в почве количества запасов усвояемых растениями питательных веществ.

Во время войны мы должны крайне бережно относиться к расходованию удобрений. Удобрения следует вносить только там, где в них действительно имеется потребность. Надо стремиться к тому, чтобы получить максимальную прибавку урожая от каждого килограмма удобрений.

Сельскохозяйственная практика уже давно показала, что, используя агрохимические методы исследования почв, мы можем более экономно и более эффективно применять удобрения. В связи с этим в настоящее время особенно необходима книга, в которой были бы собраны наиболее ценные и распространенные методы определения потребности в удобрениях.

Для определения отзывчивости почв на удобрения в настоящее время рекомендуются многочисленные разнообразные методы, причем количество их быстро увеличивается. Из громадного числа предложенных методов в данное руководство включены: во-первых, методы, получившие применение в практике агрохимического обслуживания сельского хозяйства, и, во-вторых, методы с оригинальным подходом к решению поставленной задачи, хотя бы они еще и не вошли в практику работы агрохимических лабораторий.

Различные другие методы изучения агрохимических свойств почвы, как то: динамики элементов почвенного раствора, поглощающего комплекса почвы, реакции и кислотности почвы, почвенных биохимических процессов, разложения органического вещества и других свойств почвы, определяющих ее плодородие, излагаются лишь постольку, поскольку это необходимо для практической работы агрохимика.

Работы по проверке методов и районированию их применения по различным почвенным зонам находятся еще в начальной стадии, поэтому во многих случаях нельзя еще дать оценку пригодности различных методов. Это станет возможным только в результате совместной работы институтов, опытных станций и агрохимических лабораторий МТС.

В первом выпуске дается описание собственно химических методов определения отзывчивости почв на удобрения. Микробиологические методы и методы, использующие растение в качестве индикатора плодородия почвы, т. е. полевой и вегетационный методы, излагаются во втором выпуске руководства.

Д. Л. АСКИНАЗИ И С. С. ЯРУСОВ[1]

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТРЕБНОСТИ ПОДЗОЛИСТЫХ ПОЧВ В ИЗВЕСТИ

I. ВВЕДЕНИЕ

По имеющимся подсчетам больше 7 млн. гектаров почв северной лесной зоны Европейской части СССР нуждается в известковании. Одно из основных условий эффективного применения извести — не известковать вслепую. Следует признать, что многочисленными исследованиями как у нас, так и за границей разработаны весьма подробно теоретические основы известкования почв. Действие извести на почву и растение оказалось весьма многообразным; известь влияет на физические, химические и биологические свойства почв. Кроме кислотности почв, являющейся бесспорно основным показателем для установления нуждаемости подзолистых почв в известковании, необходимо, повидимому, учитывать и ряд других свойств почв (механический состав, содержание гумуса, глубина залегания карбонатов и др.), состав культур в севообороте и их особенности (например, чувствительность их к избытку ионов в почвенном растворе — $H^{\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$ и др.), степень насыщенности севооборота минеральными и органическими удобрениями и их состав (кислый или нейтральный набор удобрений, содержание в последних в некоторых случаях, например, бора, магния) и другие моменты. Учет всех особенностей действия извести в разных условиях важен для правильного известкования почв. Вместе с тем очевидно, что невозможно разработать такой единый универсальный метод, который мог бы учесть все многообразие действия извести в конкретной хозяйственной обстановке. Поэтому при разработке общего подхода для определения потребности почв в извести мы заранее ограничили себя, положив в основу лишь учение о кислотности почв.

Методы определения кислотности изложены в первом разделе статьи, содержащем как теоретическую часть (о сущности кислотности почв и взаимодействии извести с кислой почвой), так и рецептурное описание наиболее ходовых (простых и более сложных) химических методов определения кислотности почв.

Во второй части статьи показано, как надо использовать показатели почвенной кислотности в связи с другими свойствами почв, с составом культур в севообороте и пр., чтобы установить нуждаемость почв в известковании; при этом авторами были использованы различные количественные показатели в уже сложившихся и до известной степени апробированных практикой методах определения потребности почв в извести.

При составлении этого раздела статьи использован главным образом большой материал научно-исследовательских учреждений, относящийся к известкованию почв.

В приложении к статье изложены методы анализа известковых удобрений.

II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ ПОЧВ

Кислотность почв в естественных условиях обычно возникает в результате почвообразовательного процесса, но подкисление почвы может произойти и в ре-

[1] Раздел статьи «Использование показателей почвенной кислотности для установления нуждаемости подзолистых почв в известковании» написан С. С. Ярусовым, остальная часть статьи — Д. Л. Аскинази.

зультате внесения в нее некоторых физиологически кислых минеральных удобрений [$(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl, NH_4NO_3 и др.].

Чтобы обеспечить нормальный рост растений, следует позаботиться о нейтрализации повышенной кислотности почвы, что и достигается известкованием.

1. Формы почвенной кислотности

Основным признаком кислотности почв является наличие в почвенном растворе избытка водородных ионов, обусловливающих его кислую реакцию. Концентрацию водородных ионов в растворе обычно измеряют величиной pH, который представляет собой отрицательный логарифм концентрации водородных ионов.

В почвенном растворе мы встречаемся обычно со следующими значениями pH:

pH=8 — 9 — почва щелочная (почвы засоленного ряда);
pH=7—почва нейтральная;
pH= 6—почва слабо кислая;
pH= 5— почва кислая;
pH=4 — почва сильно кислая;
pH=3 — почва очень сильно кислая (встречается весьма редко).

На основании одной величины pH почвенного раствора (или водной вытяжки из почвы) нельзя строить выводов о количестве извести, потребной для нейтрализации кислотности почв.

Необходимо отметить, что pH водной вытяжки из почвы не может служить и качественным, вполне достоверным, показателем потребности почвы в извести, так как в течение вегетационного периода значения pH колеблются.

Кроме того, водородные ионы, присутствующие в почвенном растворе и обусловливающие его кислотность, составляют только незначительную часть (может быть, только доли процента) всего количества водородных ионов в почве; основной запас H-ионов находится в скрытом состоянии в твердой фазе почвы, в ее поглощающем комплексе.

Так, при разных значениях pH в почвенном растворе или в водной вытяжке из почвы содержится следующее количество H:

pH	7	6	5	4	3
H (г/га)	0.06	0,6	6	60	600

Для нейтрализации даже наиболее кислой почвы с pH = 3 теоретически потребовалось бы 30 кг/га $CaCO_3$. Эта доза извести не даст, однако, ожидаемого эффекта, и почва с pH = 3 и после внесения 30 кг $CaCO_3$ останется сильно кислой.

Почвенный поглощающий комплекс способен удерживать в поглощенном состоянии ряд ионов ($Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $H^{\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ и др.), причем эти поглощенные ионы способны к обменным реакциям с другими ионами, находящимися в растворе. В связи с этим количество и состав катионов почвенного раствора зависят от состава и количества катионов в коллоидной части почвы — в почвенном поглощающем комплексе. Основная часть H-ионов почвы в твердой фазе почвы, в илистой ее фракции, в почвенном поглощающем комплексе находится в поглощенном состоянии. Поэтому для нейтрализации кислотности почвы недостаточны дозы извести, рассчитанные по кислотности (pH) почвенного раствора; после нейтрализации известью почвенного раствора H-ионы из поглощающего комплекса перейдут в почвенный раствор и вновь его подкислят.

Для правильной оценки степени кислотности почв следует учесть общее количество, основной запас (фонд) водородных ионов, находящихся в почве в поглощенном состоянии [1].

---

[1] Почвенный поглощающий комплекс не только служит источником водородных ионов, при известном их накоплении понижающих плодородие почвы, — в основном он играет положительную роль в жизни почвы: благодаря поглотительной способности почвенный поглощающий комплекс ослабляет вредное действие резкого колебания реакции почвенного раствора (pH), задерживает быстрое вымывание солей, а также регулирует концентрацию и состав почвенного раствора в связи с внесением удобрений. Это свойство почв — буферность — зависит от величины и состава почвенного поглощающего комплекса и имеет большое зна-

Различают следующие формы почвенной кислотности (Аскинази, 1926):

1) кислотность активная (актуальная),

2) кислотность потенциальная: а) обменная, б) гидролитическая.

Под активной кислотностью понимают концентрацию водородных ионов в почвенном растворе или в водной вытяжке из почвы (pH).

Потенциальная кислотность измеряется количеством водородных ионов, находящихся в почвенном поглощающем комплексе в скрытом, поглощенном состоянии. При благоприятных условиях эти водородные ионы могут быть переведены в раствор, например, при обработке почвы разными солями. Оказывается, что более подвижная часть водородных ионов почвы может быть переведена в раствор при обработке почвы избытком нейтральной соли, например, KCl, NaCl, $BaCl_2$; другая часть H-ионов (менее подвижная) после обработки нейтральной солью еще остается в почве и может быть переведена в раствор при дальнейшей обработке почвы солями, дающими в водном растворе (благодаря гидролизу) щелочную реакцию. Обычно для этого применяют ацетат натрия — CH_3COONa, ацетат кальция — $(CH_3COO)_2$ Ca и др. Таким образом, при обработке почвы раствором нейтральной соли (KCl) в фильтрат перейдут только более подвижные H-ионы почвы, а при обработке раствором CH_3COONa в раствор перейдут и более подвижные и менее подвижные H-ионы почвы; понятно, что во втором случае будет обнаружена бо́льшая величина кислотности фильтрата (путем титрования), чем в первом.

Вот схема этого взаимодействия кислой почвы с разными солями:

$$\left(\begin{matrix}\text{почвенный}\\ \text{поглощающий}\\ \text{комплекс}\end{matrix}\right)\begin{matrix}-H\\-H\\-H\\-H\\-H\end{matrix} + 2KCl \rightleftarrows \left(\begin{matrix}\text{почвенный}\\ \text{поглощающий}\\ \text{комплекс}\end{matrix}\right)\begin{matrix}-K\\-K\\-H\\-H\\-H\end{matrix} + 2HCl$$

$$\left(\begin{matrix}\text{почвенный}\\ \text{поглощающий}\\ \text{комплекс}\end{matrix}\right)\begin{matrix}-H\\-H\\-H\\-H\\-H\end{matrix} + 5CH_3COONa \rightleftarrows \left(\begin{matrix}\text{почвенный}\\ \text{поглощающий}\\ \text{комплекс}\end{matrix}\right)\begin{matrix}-Na\\-Na\\-Na\\-Na\\-Na\end{matrix} + 5CH_3COOH$$

Как видно из приведенных схем, происходит обменная реакция катионов солей (K, Na) с водородными ионами почвы; в результате этого обмена в солевую вытяжку переходят свободные кислоты (в первой схеме — HCl, а во второй — CH_3COOH), которые учитываются обычными лабораторными методами. По количеству найденной соляной кислоты при обработке почвы раствором нейтральной соли, например, KCl, судят об обменной кислотности почвы; по количеству же освободившейся уксусной кислоты при обработке почв, например, раствором CH_3COONa (солью, дающей при гидролизе щелочную реакцию) судят о гидролитической кислотности почвы.

Правильнее рассчитывать гидролитическую кислотность по разности между количеством кислоты, обнаруженной, например, при обработке почвы CH_3COONa и KCl; но на практике обычно за величину гидролитической кислотности принимают все количество уксусной кислоты, которое находят в фильтрате при обработке почвы, например, избытком ацетата натрия. Следует также иметь в виду, что не вся кислотность раствора KCl, образующаяся после обработки им почвы, вызывается переходом в раствор H, — в значительной мере кислотность KCl-вытяжки определяется переходом в раствор Al (Соколов, 1939).

В ряде случаев следует прибегать и к другим методам определения почвенной кислотности (метод Ремезова, Иенсена и др.; см. ниже, стр. 16).

Обменная кислотность является наиболее вредной для растений формой почвенной кислотности; ее присутствие указывает на сильное обеднение почвы обменными основаниями, замещенными соответственно водородными ионами (или Al···); при благоприятных условиях, например, при прибавлении нейтральных

чение для нормального роста культурных растений (буферность почв — это способность почвенного поглощающего комплекса нейтрализовать в той или иной степени появляющиеся или прибавляемые к почве извне кислоту или щелочь).

солей, такая почва способна сильно подкислить почвенный раствор; поэтому учет величины обменной кислотности необходим для характеристики потребности почв в извести.

Гидролитическая кислотность является менее вредной для растений формой почвенной кислотности.

Для более полного изучения кислотности почв важно установить не только разные ее формы, но и соотношение между суммой (S) способных к обмену оснований ($Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ и др.) и водородными ионами ($H^{\cdot}$) в почвенном поглощающем комплексе.

Если через S обозначить сумму всех способных к обмену катионов в почве (обычно $Ca^{\cdot\cdot} + Mg^{\cdot\cdot}$), а через H — сумму всех водородных ионов, соответствующих величине гидролитической кислотности (все величины выражены в мг-экв. на 100 г почвы), то соотношение $\frac{S}{S+H} \cdot 100$ будет выражать степень насыщенности почв основаниями. У агрохимиков и почвоведов эта величина условно обозначается буквой V. Таким образом, степень насыщенности почв основаниями:

$$V = \frac{S}{S+H} \cdot 100.$$

Обменные основания (S) являются желательной составной частью почвы, избыток же водородных ионов (H) — нежелательным компонентом, так как это указывает на подкисление почвы. Сумма их ($S + H$) определяет обменную способность почвы. Соотношение $\frac{S}{S+H}$ показывает, в какой степени поглощающий комплекс почвы насыщен основаниями, и является весьма важной характеристикой почвы в отношении ее кислотности.

Почвы, содержащие в поглощающем комплексе Н-ионы, тем кислее или тем менее насыщены основаниями, чем бо́льшая доля от общей емкости поглощения представлена Н-ионами. Учет количества, с одной стороны, поглощенных оснований, а с другой — поглощенного водорода дает возможность судить о степени насыщенности (или ненасыщенности) почвы основаниями.

Таким образом, для определения кислотности в целях диагностики потребности почв в извести следует определить следующие величины: 1) обменную кислотность, 2) гидролитическую кислотность (H) и 3) степень насыщенности почв основаниями S: ($S + H$) (Д. Л. Аскинази, Д. В. Дружинин и Н. П. Ремезов. Определение потребности почв в извести, Сельхозгиз, 1931).

Обменную кислотность обычно определяют по методу Дайкугара (Daikuhara, 1914), гидролитическую кислотность — по методу Каппена (Kappen, 1927), а сумму поглощенных оснований — по методу Каппен-Гильковиц (Kappen-Hillkowitz, см. ниже, стр. 15).

Кроме того, при дополнительных более углубленных исследованиях по установлению нуждаемости почв в извести проводится определение подвижного алюминия в почве (по методу Пейве или Соколова), кривых титрования (по методу Иенсена, Ремезова, Алямовского), состава поглощенных оснований: Ca, Mg и др. (по методу Гедройца) (см. ниже стр. 16—23, а также Гедройц, 1932).

2. Химические методы определения кислотности почв и их нуждаемости в извести

1. *Качественные методы*

а) *Проба с соляной кислотой.* Почву обливают 10% соляной кислотой, при вскипании почва в извести не нуждается (отсутствие вскипания еще не указывает на нуждаемость почв в извести).

б) *Проба с лакмусовой бумажкой.* Почву обливают 7,5% раствором хлористого калия — KCl. Если опущенная в отстой синяя лакмусовая бумажка краснеет, это значит, что почва нуждается в извести.

в) *Метод Труога* по определению потребности почв в извести (Эмерсон, 1925) основан на том, что при взаимодействии кислых почв в присутствии нейтральной соли, например $CaCl_2$, с ZnS в кипящем растворе освобождается H_2S в виде газа; освободившийся газ H_2S при действии на бумажку, смоченную уксуснокислым свинцом, образует сернистый свинец (PbS), окрашивающий бумажку в темный цвет.

$$ZnS + H\ (почва) = H_2S + Zn\ (почва);$$
$$H_2S + Pb(CH_3COO)_2 = PbS + 2CH_3COOH.$$

Техника определения. Навеску почвы (песка или супеси — 12 г, глины — 10 г, торфа — 2,5 г) помещают в колбу Эрленмейера на 250 мл, добавляют 1 г хлористого кальция, который предварительно перемешивается с ZnS (10 весовых частей $CaCl_2$ на 1 весовую часть ZnS [1]), или 5 мл специальной смеси (50 г $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ или 75 г $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ взбалтывается с 5 г ZnS в 250 мл раствора) и 100 мл дистиллированной воды, не содержащей CO_2, тщательно взбалтывают; после этого колбу нагревают до кипения (желательно, чтобы кипение наступило через 4—5 минут после нагревания). После кипячения в течение 1 минуты помещают над горлом колбы кусок фильтровальной бумаги, смоченной 10% раствором уксуснокислого свинца, и продолжают кипячение колбы в течение 2 минут. По интенсивности почернения лакмусовой бумажки можно судить о потребности почв в извести. Автор придает своему методу значение качественно-количественного метода.

Потребность почв в извести по методу Труога (в т/га)

Почвы \ Интенсивность окраски	Очень слабая	Слабая	Средняя	Сильная	Очень сильная
Богатые	1,25	2,5—4	5—6	6—7,5	10
Бедные	2,5	5	7—5	10	12,5

Метод Труога применяется в США; в СССР распространения он не получил; по своей чувствительности этот метод, по данным Парамоновой, стоит посредине между лакмусовой пробой и методом определения обменной кислотности.

2. *Определение обменной кислотности*

Техника определения. 40 г почвы взбалтывают 1 час со 100 мл 1,0 н. раствора KCl; 50 мл фильтрата выпаривают (или кипятят) на 1/3 объема для удаления CO_2: горячий раствор титруют 0,1 н. раствором NaOH с фенолфталеином в качестве индикатора до неисчезающей в течение 1—2 минут красной окраски при кипячении (во избежание выщелачивания стекла при выпаривании или кипячении рекомендуется применять при этом определении стаканы из иенского стекла).

Для вытеснения H-ионов, способных к обмену, необходимо многократно обработать почву раствором нейтральной соли. Для расчета обменной кислотности на 100 г почвы (которую обычно выражают в миллилитрах 0,1 н. NaOH), израсходованное при титровании количество 0,1 н. NaOH следует помножить на 5 (для перевода результатов титрования на 100 г почвы) и на коэффициент 1,75 (поправка на неполноту вытеснения H-ионов хлористым калием при однократной только обработке почвы этим реактивом). Применение коэффициента оговаривается при опубликовании данных, так как многие исследователи не применяют коэффициентов пересчета на полноту вытеснения H^+.

[1] Нейтральный сульфид цинка готовят осаждением ZnS из водного раствора (50 г ацетата цинка и 5 г сульфата аммония растворяют в 500 мл чистой воды) путем пропускания H_2S. Осадок постепенно выпадает при температуре кипения. Первые несколько грамм, содержащие Fe, Pb или Cd, отфильтровывают и выбрасывают. После промывания основного осадка горячей водой его сушат и растирают в тонкий порошок.

При массовом определении потребности почв в извести определение обменной кислотности заменяется технически более простым определением pH в солевой вытяжке из почвы (Аскинази, Дружинин, Ремезов, 1931).

3. *Определение pH солевой вытяжки из почвы*

Из каждого хорошо перемешанного образца берут 2 навески по 20 г воздушно-сухой почвы и помещают в конические колбочки емкостью в 100 мл. В каждую колбу приливают по 50 мл 1,0 н. раствора хлористого калия [1]. Колбы хорошо взбалтывают и оставляют стоять на ночь или на более короткий срок до полного оседания почвы и просветления находящейся в ней жидкости. По окончании указанного срока осторожно, чтобы не взмутить жидкость, из каждой колбы берут пипеткой порцию отстоявшегося прозрачного раствора и колориметрически определяют в нем pH.

В оборудованных лабораториях пользуются электрометрическим определением pH в почвенных суспензиях.

Методика электрометрического и колориметрического определения pH описана в IV томе данного руководства (физико-химические методы). Поэтому здесь приводим описание только ориентировочных полевых способов определения pH. Наиболее простые методы определения pH — колориметрические, основанные на употреблении универсального индикатора или шкалы Михаэлиса, а также невыцветающей шкалы Алямовского. Последняя дает более точные показания, чем универсальный индикатор. (Описания способов приготовления шкалы Алямовского и комбинированного индикатора к ней приводятся на стр. 12—13).

Михаэлис при колориметрическом определении pH применяет одноцветные индикаторы нитрофенолового ряда. Индикаторы Михаэлиса — это слабые кислоты, недиссоциированные молекулы которых бесцветны, а свободные анионы окрашены в желтый цвет. Степень диссоциации кислот, а следовательно, и интенсивность их окраски зависят от концентрации водородного иона в испытуемых растворах. На основе применения этих индикаторов Михаэлисом был разработан метод колориметрического определения pH без помощи буферных растворов.

Для массовых определений, не преследующих большой точности в определении pH, значительные удобства представляет метод определения pH, разработанный Михаэлисом для области pH от 2,8 до 8,4. Он сводится к приготовлению полной серии цветовой шкалы стандартных растворов, которую можно приобрести готовой. По некоторым наблюдениям, цветовая шкала Михаэлиса, или, как ее иногда называют, ионоскоп, довольно быстро изменяет степень окраски, поэтому следует уметь ее изготовлять самому.

Изготовление шкалы Михаэлиса. При изготовлении шкалы исходят из основных растворов индикаторов Михаэлиса (табл. 1).

Таблица 1

Серия индикаторов по Михаэлису

Ходовое название	Область применимости	Цвет в щелочной среде	Основной раствор
β-динитрофенол	2,2—4,0	Желтый	0,1 г:300 мл H_2O
α-динитрофенол	2,8—4,5	»	0,1 г:200 мл H_2O
γ-динитрофенол	4,0—5,5	»	0,1 г:200 мл H_2O
p-нитрофенол	5,2—7,0	»	0,1 г:100 мл H_2O
m-нитрофенол	6,7—8,4	»	0,3 г:100 мг H_2O

[1] Для приготовления 1,0 н. раствора хлористого калия отвешивают на технических весах 75 г соли, растворяют в 400—500 мл дистиллированной воды и доливают дистиллированной водой до 1 л. Реакция (pH) раствора должна быть 5,0—6,0. Эта реакция раствора устанавливается в случае необходимости прибавлением нескольких капель разбавленной соляной кислоты, если pH раствора больше 6,0, или разбавленной щелочи, если pH раствора меньше 5,0.

Основные растворы индикаторов Михаэлиса, приготовленные по его рецепту (табл. 1), разводят в 10 раз [1], наливают в ряд пробирок с оттянутыми концами эти разбавленные растворы в количествах, указанных в табл. 2, дополняют каждую пробирку 0,1 н. раствором соды точно до 7 мл, затем запаивают пробирки и обозначают на каждой из них название индикатора и соответствующую величину pH.

Таким образом, вся цветовая шкала Михаэлиса состоит из 35 пробирок (при 4 индикаторах) или из 40 пробирок (при 5 индикаторах) и охватывает область pH от 8,4 до 2,8—2,4.

Пробирки шкалы помещают в ящики с вынимающимися стойками для ряда каждого индикатора. Шкалу следует сохранять в темном месте.

Таблица 2

I. Цветовая шкала с *m*-нитрофенолом

№ пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Индикатор (в мл)	5,2	4,2	3,0	2,3	1,5	1,0	0,66	0,43	0,27
pH	8,4	8,2	8,0	7,8	7,6	7,4	7,2	7,0	6,8

II. Цветовая шкала с *p*-нитрофенолом

№ пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Индикатор (в мл)	4,05	3,0	2,0	1,4	0,94	0,63	0,40	0,25	0,16
pH	7,0	6,8	6,6	6,4	6,2	6,0	5,8	5,6	5,4

III. Цветовая шкала с γ-динитрофенолом

№ пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Индикатор (в мл)	6,6	5,5	4,5	3,4	2,4	1,65	1,1	0,74	—
pH	5,4	5,2	5,0	4,8	4,6	4,4	4,2	4,0	—

IV. Цветовая шкала с α-динитрофенолом

№ пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Индикатор (в мл)	6,7	5,7	4,6	3,4	2,5	1,74	1,20	0,78	0,51
pH	4,4	4,2	4,0	3,8	3,6	3,4	3,2	3,0	3,8

Так как в последних пробирках IV ряда окраска очень слаба, то их можно заменить более интенсивно окрашенными пробирками V ряда с β-динитрофенолом.

V. Цветовая шкала с β-динитрофенолом

№ пробирки	1	2	3	4	5
Индикатор в (мл)	2,44	1,68	1,15	0,76	0,49
pH	3,2	3,0	2,8	2,6	2,4

[1] Надо помнить, что для появления окраски в испытуемой жидкости индикаторы применяются в одной концентрации (основные растворы), а для приготовления стандартной шкалы — в 10 раз слабее.

На каждой пробирке цветовой шкалы Михаэлиса обозначена величина pH, но она вовсе не относится к жидкости данной пробирки, а представляет величину pH того испытуемого раствора, окраска которого при обработке его, согласно вышеописанному, тем же индикатором совпадает с окраской жидкости этой пробирки.

Определение pH в исследуемой жидкости производится следующим образом. В пробирку, по возможности во всех отношениях идентичную с пробирками шкалы, наливают 6 мл испытуемой жидкости и 1 мл основного раствора наиболее подходящего из 5 индикаторов Михаэлиса; выбранный индикатор должен давать ясную, но не слишком сильную окраску.

Полученную окраску сравнивают с окраской того ряда цветовой шкалы, в которой содержится тот же индикатор. Величина pH испытуемого раствора будет равна написанной на пробирке цветной шкалы, имеющей ту же окраску, как и пробирка с исследуемой жидкостью.

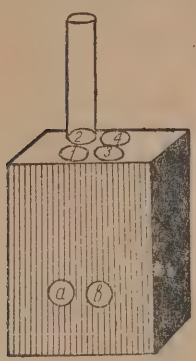


Рис. 1. Четырехгнездный компаратор Михаэлиса

Если испытуемая жидкость окрашена сама по себе, то необходимо прибегнуть к компенсации этой окраски, производя сравнение в компараторе Михаэлиса с четырьмя гнездами для пробирок и двумя боковыми сквозными отверстиями *а* и *в*, которые могут быть закрыты с одной стороны матовой или синей стеклянной пластинкой, что позволяет легче уловить разницу в интенсивности окраски (рис. 1). В гнездо *4* помещают пробирку, содержащую 6 мл испытуемого раствора + 1 мл основного раствора соответствующего индикатора; в гнездо *3* — пробирку с чистой водой, в гнездо *1* — пробирку с 6 мл испытуемого раствора + 1 мл воды, а в гнездо *2* подбирают из ряда пробирок шкалы с тем же индикатором такую, чтобы при наблюдении через отверстия *а* и *в* на фоне матового и синего стекла получилась одинаковая степень окраски; pH, помеченный на подобранной таким образом пробирке шкалы, представляет собой величину pH в исследуемой жидкости.

Область применимости отдельных индикаторов обычно ограничивается пределами двух единиц pH, что вызывает необходимость прибегать к набору индикаторов, охватывающих по возможности всю шкалу pH.

Путем применения смеси двух или нескольких индикаторов пытались упростить и ускорить колориметрическое определение pH.

В СССР наибольшее распространение получил так называемый универсальный индикатор, выпускавшийся издательством «Новая деревня»; этот индикатор имеет амплитуду действия от pH = 4 до pH = 8 и широко применяется в агрономической работе.

Для определения pH к испытуемому раствору добавляют универсальный индикатор; полученную окраску раствора сравнивают с нарисованной на белой бумаге шкалой переходных цветов этого индикатора. Чувствительность метода равна 0,25 pH.

Недавно Алямовский (1939) предложил пригодный для почвенных и физиологических исследований комбинированный индикатор и разработал для него невыцветающую стандартную шкалу, составленную из окрашенных минеральных солей. В этом методе достигнуто максимальное упрощение самой техники определения. Комбинированный индикатор составляется из 1 части 0,02% раствора метилрота и 2 частей 0,04% раствора бромтимолбляу. Оба индикатора применяются в виде натриевых солей.

Способ приготовления: 1) навеску метилрота весом в 0,1 г растворяют в 100 мл этилового спирта (предварительно растерев в агатовой ступке с небольшим количеством спирта); к спиртовому раствору добавляют 7,4 мл 0,05 н. раствора NaOH; после этого объем раствора доводят дистиллированной водой до 500 мл.

2) 0,1 г бромтимолбляу растворяют в 52 мл этилового спирта и после добавления 3,2 мл 0,05 н. раствора NaOH объем раствора доводят дистиллированной водой до 250 мл.

Комбинированный индикатор готовится путем смешения 1 части раствора метилрота с 2 частями раствора бромтимолбляу. Для предохранения от действия света как комбинированный, так и исходные индикаторы следует хранить в темных склянках. Этот комбинированный индикатор позволяет определять реакции в интервале значений pH от 4,0 до 8,0; в кислом интервале он дает красную окраску, в щелочном—синюю. По данным автора, переходы в окраске индикатора настолько отчетливы, что определения реакции можно производить с точностью до 0,1 pH (несколько менее отчетливы переходы в окраске индикатора в интервале pH от 4,0 до 4,2 и от 7,8 до 8,0).

Применительно к предложенному комбинированному индикатору автором разработана также невыцветающая стандартная шкала с интервалами в 0,2 pH. Для приготовления ее в основном использованы соли искусственных смесей Тауба ($FeCl_3$, $CoCl_2$, $CuCl_2$), кроме того, еще $CuSO_4$ в следующих концентрациях (в г/л): $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ — 59,5 г, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$—45,05 г, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ — 400 г, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — 200 г. Растворы первых трех солей готовят на 1% HCl, а сернокислой меди — на 1% H_2SO_4.

Рецепт приготовления искусственной стандартной шкалы приводится в табл. 3.

На 10 мл испытуемой жидкости берется 0,6 мл индикатора (можно ограничиться 5 мл или каким-либо другим объемом; количество индикатора в таких случаях должно быть уменьшено). Окраска растворов солей для искусственной стандартной шкалы не изменяется в течение долгого времени (несколько лет).

Предложенный рецепт соотношения растворов солей для приготовления невыцветающей стандартной шкалы сам автор не считает строго постоянным, так как на практике придется исходить из солей, различающихся по содержанию кристаллизационной воды, по оттенку и т. д. Различные образцы одного и того же индикатора точно так же могут давать несколько отличные оттенки. Поэтому для приготовления невыцветающей стандартной шкалы автор рекомендует приготовить из проверенных буферных смесей стандартную шкалу в пробирках (беря, например, по 10 мл соответствующей буферной смеси), окрасить стандартную шкалу индикатором, внося его по 0,6 мл в каждую пробирку, и после этого приготовить невыцветающую стандартную шкалу из минеральных солей, подгоняя окраску отдельных пробирок этой шкалы к окраске соответствующих пробирок стандартной шкалы из буферных смесей. Разработанные автором рецептурные данные по соотношению растворов минеральных солей могут быть использованы как отправные; значительные колебания, по мнению автора, не могут иметь места.

4. Определение гидролитической кислотности почв по Каппену (1927)

Из тщательно перемешанной средней пробы воздушно-сухой почвы берут навеску в 40 г почвы (на технических весах с точностью до 0,1 г). Навеску переносят через широкогорлую воронку в бутыль или банку емкостью в 200—300 мл и приливают 100 мл 1,0 н. раствора уксуснокислого натрия (CH_3COONa).

Таблица 3

Рецепт приготовления искусственной стандартной шкалы pH по Алямовскому (данные в мл)

pH	$CoCl_2$	$FeCl_3$	$CuCl_2$	$CuSO_4$	H_2O	pH	$CoCl_2$	$FeCl_3$	$CuCl_2$	$CuSO_4$	H_2O
4,0	9,60	0,30	—	—	0,10	6,2	1,40	5,50	0,25	—	2,85
4,2	9,15	0,45	—	—	0,40	6,4	1,40	5,00	0,40	—	3,20
4,4	8,05	0,65	—	—	1,30	6,6	1,40	4,20	0,70	—	3,70
4,6	7,25	0,90	—	—	1,85	6,8	1,90	3,05	1,00	0,40	3,65
4,8	6,05	1,50	—	—	2,45	7,0	1,90	2,50	1,15	1,05	3,40
5,0	5,25	2,80	—	—	1,95	7,2	2,10	1,80	1,75	1,10	3,25
5,2	3,85	4,00	—	—	2,15	7,4	2,20	1,60	1,80	1,90	2,50
5,4	2,60	4,70	—	—	2,70	7,6	2,20	1,10	2,25	2,20	2,20
5,6	1,65	5,55	—	—	2,80	7,8	2,20	1,05	2,20	3,10	1,45
5,8	1,35	5,85	0,05	—	2,75	8,0	2,20	1,00	2,10	4,00	0,70
6,0	1,30	5,50	0,15	—	3,05						

Затем банки с содержимым взбалтывают в течение часа или оставляют стоять на сутки (взбалтывать за это время следует 4—5 раз).

Полученную таким образом вытяжку фильтруют через сухой складчатый фильтр. Первые 10—12 мл фильтрата отбрасывают. Когда наберется достаточное количество фильтрата, берут пипеткой 50 мл фильтрата, переносят в эрленмейеровскую колбочку или в стаканчик и прибавляют туда 1—2 капли фенолфталеина; далее эту порцию фильтрата титруют 0,1 н. раствором NaOH без предварительного кипячения во избежание улетучивания уксусной кислоты (до неисчезающей в течение минуты розовой окраски) и записывают количество миллилитров NaOH, пошедшее на титрование.

Так как в большинстве случаев фильтраты получаются окрашенными в желтый цвет, то рекомендуется вести титрование в присутствии колбы с таким же раствором и оканчивать титрование при изменении цвета титруемой жидкости.

Количество щелочи, пошедшее на титрование 50 мл фильтрата, выражают в миллилитрах точно 0,1 н. концентрации. Для перевода показаний в мг-экв на 100 г почвы найденное при титровании количество 0,1 н. щелочи с поправкой на титр надо умножить на 0,875. Для пересчета в центнеры $CaCO_3$ на гектар результат титрования 50 мл фильтрата с поправкой на титр умножают на 13[1].

Для полноты определения величины гидролитической кислотности с целью доведения почвы до pH =7 Каппен предложил при пересчете данных расхода 0,1 н. NaOH при титровании на 100 г почвы применять коэффициент 1,75 (как поправку на полноту взаимодействия кислой почвы с ацетатом); этот коэффициент использован выше при переводе миллилитров при титровании в мг-экв на 100 г почвы или в ц/га $CaCO_3$.

Для доведения почвы до pH, равного 7,5, 8,0 и 8,5, Каппен предложил коэффициент 1,75 увеличить соответственно до 2; 2,5; 3,25 [2].

Для удобства пересчета приводится табл. 4, в которой по количеству едкого 0,1 н. NaOH, пошедшего на титрование 50 мл фильтрата, можно сразу найти величину гидролитической кислотности почвы в ц/га $CaCO_3$. Таблица составлена таким образом, что в каждой паре цифр в вертикальном ряду левая показывает расход едкого натра при титровании, а правая — соответствующую дозу

Таблица 4

Вычисление дозы извести по количеству миллилитров 0,1 н. NaOH, израсходованных на титрование 50 мл фильтрата при определении гидролитической кислотности

NaOH (мл)	$CaCO_3$ (ц/га)	NaOH (мл)	$CaCO_3$ (ц/га)	NaOH (мл)	$CaCO_3$ (ц/га)	NaOH (мл)	$CaCO_3$ (ц/га)	NaOH (мг)	$CaCO_3$ (ц/га)	NaOH (мл)	$CaCO_3$ (ц/га)	NaOH (мг)	$CaCO_3$ (ц/га)	NaOH (мл)	$CaCO_3$ (ц/га)
,0	13,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,1	14,3	2,1	27,3	3,1	40,3	4,1	53,3	5,1	66,3	6,1	79,3	7,1	92,3	8,1	105,3
1,2	15,6	2,2	28,6	3,2	41,6	4,2	54,6	5,2	67,6	6,2	80,6	7,2	93,6	8,2	106,6
1,3	16,9	2,3	29,9	3,3	42,9	4,3	55,9	5,3	68,9	6,3	81,9	7,3	94,9	8,3	107,9
1,4	18,2	2,4	31,2	4,4	44,2	4,4	57,2	5,4	70,2	6,4	83,2	7,4	96,2	8,4	109,2
1,5	19,5	2,5	32,5	3,5	45,5	4,5	58,5	5,5	71,5	6,5	84,5	7,5	97,5	8,5	110,5
1,6	20,8	2,6	33,8	3,6	46,8	4,6	59,8	5,6	72,8	6,6	85,8	7,6	98,8	8,6	111,8
1,7	22,1	2,7	35,1	3,7	48,1	4,7	61,1	5,7	74,1	6,7	87,1	7,7	100,1	8,7	113,1
1,8	23,4	2,8	36,4	3,8	49,4	4,8	62,4	5,8	75,4	6,8	88,4	7,2	101,4	8,8	114,4
1,9	24,7	2,9	37,7	3,9	50,7	3,9	63,7	5,9	76,7	6,9	89,7	7,9	102,7	8,9	115,7
2,0	26,0	3,0	39,0	4,0	52,0	5,0	65,0	6,0	78,0	7,0	91,0	8,0	104,0	9,0	117,0

[1] В предложенных коэффициентах пересчета миллилитров NaOH, израсходованных на титрование 50 мл фильтрата, в мг-экв на 100 г почвы или в ц/га $CaCO_3$ уже принято во внимание, что при однократной обработке раствором ацетата из почвы удалены еще не все H-ионы, способные к обмену с катионом соли, для чего требуется многократная обработка почвы раствором уксуснокислого натрия.

[2] Если желательно внести в почву не углекислую известь, а гашеную, то вместо множителя 13 применяют множитель 9,7; полученная величина будет соответствовать числу центнеров чистого $Ca(OH)_2$ на 1 га.

извести в ц/га; например, при расходе 3,3 мл NaOH доза извести равна 42,9; при расходе 8 мл NaOH доза извести равна 104 ц/га $CaCO_3$ (при более высоких цифрах расхода NaOH при титровании, например 15 мл, расчет дозы $CaCO_3$ можно получить как сумму двух слагаемых, найдя по таблице дозу $CaCO_3$, например, для 6 и 9 мл израсходованной щелочи (т. е. 78 ц + 117 ц) или для 7 и 8 мл (т. е. 91 ц + 104 ц) и т. д.

Определения гидролитической кислотности при массовых анализах обычно ведут с выборочными параллельными в количестве не менее 10% от общего числа анализов.

5. Определение суммы поглощенных оснований по Каппену-Гильковицу

Из хорошо перемешанного почвенного образца на технических весах отвешивают навеску в 20 г почвы с точностью до 0,1 г.

Навеску помещают в колбу емкостью в 200—300 мл. Приливают из бюретки 100 мл 0,1 н. раствора HCl[1] точно установленного титра, взбалтывают в течение часа и оставляют стоять на 24 часа. По истечении этого срока фильтруют через сухой складчатый фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата. Из фильтрата берут пипеткой 50 мл в коническую колбочку емкостью в 200 мл и кипятят 1—2 минуты, после чего прибавляют 2 капли фенолфталеина; титруют этот горячий раствор 0,1 н. раствором едкого натра до неисчезающей слаборозовой окраски.

При наличии большого количества полуторных окислов в вытяжке, выпадающих при ее титровании в виде осадка, целесообразно давать осадку осесть, титруя затем прозрачную жидкость над осадком до слаборозового окрашивания с фенолфталеином.

Полученную величину вычитают из количества миллилитров 0,1 н. NaOH, идущего на титрование 50 мл исходной соляной кислоты: разность, помноженная на поправку к титру 0,1 н. щелочи, выражает сумму поглощенных оснований в мг-экв на 100 г почвы.

Для почв, богатых поглощенными основаниями ($S > 15$ мг-экв на 100 г), берут на 20 г почвы не 100, а 200 мл 0,1 н. HCl; в этом случае при подсчете конечный результат умножают на 2.

Определение суммы поглощенных оснований при массовых анализах обычно ведут с выборочными параллельными в количестве не менее 10% от общего числа анализов.

Вычисление степени насыщенности почв основаниями

Как уже указывалось выше, степень насыщенности почв основаниями вычисляется по следующей формуле:

$$V = \frac{S}{S + H} \cdot 100,$$

где V — степень насыщенности почв основаниями, S — сумма поглощенных оснований в мг-экв на 100 г почвы, H—количество поглощенного H-иона в почве, соответствующее величине ее гидролитической кислотности, также выраженное в мг-экв на 100 г почвы.

Необходимо обращать внимание, чтобы величины S и H были выражены в одних и тех же величинах (либо в мг-экв на 100 г почвы, либо в ц/га $CaCO_3$).

Если цифры выражены в мг-экв на 100 г почвы, то для перечисления их в ц/га $CaCO_3$ их нужно помножить на 15 (и обратно).

В дополнение к методу определения дозы извести по гидролитической кислотности почвы приводим описание несколько других методов, с помощью которых,

[1] Для приготовления 0,1 н. HCl берут 80 мл концентрированной соляной кислоты уд. в. 1,19 и разводят дистиллированной водой до 10 л; точный титр полученной таким образом соляной кислоты устанавливается по титрованной децинормальной щелочи.

в отличие от метода Каппена, устанавливается ряд доз $CaCO_3$ для нейтрализации кислой почвы до различных степеней pH: метод Иенсена (Jensen), Ремезова, метод Брея и Тэрка (Bray and Turk), Алямовского и др.

6. Метод нейтрализации почв по Иенсену (1924)

Техника анализа. В ряд конических колбочек емкостью 300 мл помещают по 10 г почвы. Затем в мерные колбы на 100 мл вносят возрастающие количества (от 0 до 30 мл) известковой воды (об ее приготовлении см. ниже при описании метода Н. П. Ремезова — стр. 17—18); мерные колбы доливают дистиллированной водой, лишенной углекислоты, до черты и затем содержимое их выливают в колбы с почвой. Конические колбы закрывают пробками, периодически взбалтывают и оставляют на 1—3 суток; после этого содержимое колб с $Ca(OH)_2$ приводят в равновесие с угольной кислотой. Для этого Иенсен рекомендует перенести содержимое колб в склянки Дрекселя и протягивать через них воздух до обесцвечивания окраски от фенолфталеина в контрольной склянке Дрекселя со 100 мл $Ca(OH)_2$ (через которую одновременно также протягивают воздух).

Для удобства серия таких склянок Дрекселя с почвенной суспензией соединяется в ряд и через них при помощи водоструйного насоса одновременно протягивается воздух; непосредственно перед насосом помещают склянку со 100 мл известковой воды, к которой прибавлено несколько капель фенолфталеина. Содержание $Ca(OH)_2$ в этой склянке должно соответствовать его содержанию в колбе с максимальным количеством $Ca(OH)_2$. Когда после продувания воздуха в течение 2—3 часов содержимое этой склянки обесцветится (что наступает при pH около 8,2), продувают ток воздуха еще около получаса, после чего, не прекращая действия насоса, разъединяют склянки с почвенной суспензией.

В последующих работах для ускорения установления равновесия Иенсен пропускал через склянки сначала угольную кислоту, а затем вытеснял ее избыток протягиванием воздуха.

После описанных операций определяют в почвенной суспензии pH хингидронным методом. (Можно определять pH и колориметрически после отстаивания суспензии или фильтрования при фильтрах, не подщелачивающих раствор.)

Количество извести, требуемое для доведения почвы до нейтральной реакции, определяют графически, нанося на систему координат величины pH, найденные при добавлении к почве различных количеств щелочи.

При внесении в поле не достигается такое тщательное перемешивание извести с почвой, как в лаборатории. Исходя из эмпирических данных Иенсен предлагает увеличить рассчитанную на основании лабораторных данных дозу извести в 2,9—3 раза. Эту цифру обычно называют полевым коэффициентом.

7. Метод нейтрализации почв по Ремезову (1930)

Техника анализа (по описанию автора). Берется ряд конических колб емкостью до 100 мл с каучуковыми пробками или того же объема ряд реактивных банок с притертыми пробками. В каждую колбу помещают по 10 г почвы, отвешенной на технохимических весах, и прибавляют по 25 мл 1,0 н. раствора хлористого кальция и затем последовательно возрастающие количества 0,04 н. раствора $Ca(OH)_2$. Обычно в первую колбу щелочи не прибавляют и она служит для определения pH в солевой суспензии; во вторую колбу прибавляют 5 мл щелочи, в третью — 10 мл, в четвертую — 15 мл и т. д., обычно до 25—30 мл. Следует иметь в виду, что каждые 2,5 мл 0,04 н. раствора $Ca(OH)_2$ соответствуют 1 мг-экв на 100 г почвы.

После прибавления щелочи колбы закрывают пробками, взбалтывают и оставляют стоять 24 часа для установления равновесия. По прошествии этого времени в суспензиях определяется pH хингидронным методом. Полученные данные наносят на миллиметровую бумагу таким образом: по вертикальной оси откладывают величины pH, по горизонтальной — число миллилитров прибавленной щелочи.

От точки пересечения кривой, соединяющей найденные величины pH, с линией, соответствующей желаемой величине pH (например, с pH=7,0) ,опускают прямую, перпендикулярную горизонтальной оси. Точка пересечения этой линии с горизонтальной осью будет соответствовать тому количеству щелочи, которое нужно прибавить к суспензии почвы, чтобы сделать ее насыщенной при избранном pH (например pH=7,0), или, другими словами, будет соответствовать величине кислотности почвы при данной реакции. Чем последовательно меньшими количествами прибавляется щелочь, тем точнее определение, но прибавление через 5 мл, а тем более через 2,5 мл, дает вполне достаточную точность.

Полученное количество миллилитров щелочи помножают на поправку к титру для пересчета на точный 0,04 н. раствор $Ca(OH)_2$ и затем делят на 2,5; частное от деления будет соответствовать величине кислотности в мг-экв на 100 г почвы.

При установлении дозы извести найденную величину кислотности почвы в мг-экв помножают на 15, что дает потребное количество чистого $CaCO_3$ в ц/га.

Коэффициент 15 вычислен на основании следующего расчета: 1 мг-экв соответствует 0,001 г H или $\frac{0,100}{2}$ г $CaCO_3$, или 0,050 г $CaCO_3$ на 100 г почвы, что в пересчете на 1 кг дает 0,5 г $CaCO_3$. Принимая, как обычно, вес пахотного слоя 1 га в 3 000 000 кг, мы получаем, что 1 мг-экв кислотности на 100 г почвы соответствует 15 центнерам $CaCO_3$ на 1 га. Следует указать, что вес пахотного слоя колеблется в зависимости от механического состава почвы, содержания органического вещества, глубины пахоты и т. д. Поэтому надлежит рекомендовать его определение для более или менее резко разнящихся между собой почвенных районов.

Величина pH, до которой производится нейтрализация почвы, устанавливается в зависимости от особенностей возделываемых в данном районе растений и их отношения к извести.

Автор не затрагивает вопроса о величине полевого коэффициента в условиях предложенного им метода (см. на стр. 16 величину полевого коэффициента в методе Иенсена).

Описанный метод может быть использован также для определения емкости поглощения почвой катионов при различных величинах pH. Для этого почва должна быть предварительно подвергнута электродиализу или обработке слабыми растворами кислоты для удаления содержащихся в ней обменных оснований. После этого получают кривые титрования солевых суспензий согласно приведенному выше описанию, по которым можно рассчитать количество удерживаемых почвой оснований, или, что то же, емкость поглощения почвы при разных pH.

В лабораториях, не располагающих электрометрическим прибором для определения pH, можно заменить электрометрическое определение колориметрическим. Для колориметрического определения pH суспензию отстаивают или определение производят в фильтрате (см. стр. 10—13).

Реактивы

Нормальный раствор хлористого кальция. Кристаллический хлористый кальций ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$) имеет молекулярный вес, равный 219. Для приготовления 1,0 н. раствора берется около 110 г этой соли на 1 л. Отвешенное на технических весах количество соли сначала растворяют в химическом стакане в небольшом количестве воды, фильтруют через складчатый фильтр в мерный цилиндр и доливают до метки дистиллированной водой. Хранить раствор надлежит в склянке, снабженной сифоном; удобно приспособить к склянке автоматически наполняющуюся пипетку на 25 мл.

0,04 н. раствор $Ca(OH)_2$. Раствор приготовляется из чистого CaO. На технических весах быстро отвешивают 40—50 г CaO и обливают в фарфоровой чашке равным по весу количеством дистиллированной воды, после чего, закрыв кристаллизатором, оставляют стоять. Когда дно чашки остынет, содержимое смывают дистиллированной водой в склянку емкостью в 10 л; заполнив водой и снабдив ее сифоном (конец которого на 4—5 см не доходит до дна склянки), склянку оставляют стоять. Отстоявшийся прозрачный раствор сливают с помощью описан-

ного выше сифона в скляшку, снабженную бюреткой и пр., из которой предварительно удалена углекислота воздуха. Удаление углекислоты достигается путем продувания воздуха, прошедшего предварительно через две промывные скляшки с 50% раствором KOH. Титр приготовленного раствора определяется, согласно требованиям аналитической химии (Тредвел, 1931).

8. Метод определения потребности почв в извести по Брэю и Тэрку

Этот метод основан на принципе кривых титрования солевых почвенных суспензий до разных pH; ряд упрощений дал возможность авторам приспособить его и для определений непосредственно в поле: обычный титрованный раствор NaOH или $Ca(OH)_2$ заменен Na_2CO_3 (который легко приготовить в растворе и даже в таблетках); электрометрическое определение pH в суспензии заменено колориметрическим определением pH в прозрачном отстое.

Техника определения. Ряд навесок воздушно-сухой почвы, по 5 г каждая, помещают в цилиндры и добавляют по 1 г KCl и 25 мл дистиллированной воды. В первый цилиндр приливают титрованный раствор соды, эквивалентный 0,0062 г $Na_2CO_3 \cdot H_2O$. Это количество соды соответствует 2,5 т/га $CaCO_3$, в остальные цилиндры соды добавляют соответственно в 2—3—4 раза больше; интервалы в количестве добавляемой соды (а значит, и в дозах $CaCO_3$) могут быть уменьшены вдвое. Цилиндры с содержимым энергично взбалтывают 25 раз и отстаивают (отстаивание протекает быстро). После оседания суспензий добавляют в цилиндры по 3 капли бромтимолбляу и слабым наклонением цилиндра верхний прозрачный полуторасантиметровый слой жидкости смешивают с индикатором бромтимолбляу. Таким образом получают окрашенные растворы с постепенным переходом от желтого через зеленый к синему цвету. По расходу Na_2CO_3 в сосуде, приобревшем зеленовато-синий цвет раствора (что соответствует pH=6,5), определяют потребность почв в $CaCO_3$ (в т/га).

Этот метод был упрощен авторами и приспособлен для определений в поле: например KCl и стандартный раствор Na_2CO_3 заменены таблетками, каждая из которых содержит 0,5 г KCl и 0,0062 г $Na_2CO_3 \cdot H_2O$. Авторы предлагают для своего метода полевой коэффициент, равный 1,67.

Количество извести, необходимое для доведения реакции почвы до определенной величины pH в лабораторных условиях, всегда бывает недостаточно для получения той же реакции почвы в поле (в полевых условиях часть извести теряется для пахотного слоя вследствие вымывания ее в нижележащие слои почвы, часть извести выносится с урожаем растений, наконец, часть ее остается в почве в непрореагировавшем виде и т. д.). Вследствие этого возникает необходимость в применении особого множителя для перехода от доз извести, рассчитанных на основании лабораторного анализа почв, к дозам извести, которые необходимо внести в поле для получения такого же эффекта в смысле сдвига реакции почвы. Величина этого множителя, обычно называемого полевым коэффициентом, весьма колеблется по данным авторов разных методов. (См. выше метод Иенсена, стр. 16 и Алямовского, стр. 18—19).

9. Упрощенный способ определения доз извести по методу кривых титрования почвенных суспензий по Н. И. Алямовскому (1936)

Излагаемый метод также является модификацией метода определения доз извести по кривым титрования почвы.

Техника определения. В ряд пробирок (от 4 до 8, в зависимости от степени кислотности почвы и ее буферности) диаметром около 2 см вносятся навески почвы по 10 г каждая. Если анализ производится не с воздушно-сухой почвой, то при взятии навески вносится поправка на содержание в почве воды. Затем приливают по 25 мл 0,1 н. нейтрального раствора $CaCl_2$ и возрастающие от пробирки к пробирке количества насыщенного раствора $Ca(OH)_2$.

1 мл такого раствора $Ca(OH)_2$ соответствует примерно 0,6 т/га $CaCO_3$ (без полевого коэффициента), если принять вес пахотного слоя на этой площади равным 3 000 000 кг. Разницу между пробирками по содержанию $Ca(OH)_2$ можно

довести до 1 мл (и 2 мл для очень буферных почв). Титр раствора $Ca(OH)_2$ должен быть известен. Пробирки закупоривают плотно пробками и встряхивают вручную в течение 5 минут; после этого пробирки ставят в штатив и периодически в течение 3 часов (минут через 15—20 после осветления жидкости) встряхивают вручную; при встряхивании необходимо следить, чтобы вся почва переходила во взвешенное состояние, а не оставалась на дне пробирки. По истечении 3 часов встряхивание прекращают, пробирки оставляют стоять в покое 20—40 минут (пока жидкость в пробирках после оседания почвы станет прозрачной); после этого из пробирок вынимают пробки и вносят осторожно при помощи пипетки 3—4 капли индикатора. Индикатор с помощью стеклянной палочки осторожно перемешивают в верхнем слое жидкости (толщиной в 1,0—0,8 см); после этого производят определение pH путем сличения окраски жидкости в пробирке с окрашенной стандартной шкалой буферных растворов. При окрашивании шкалы индикатор вносится из расчета: 1 капля на 1 мл раствора.

Для севооборотов со злаковыми и бобовыми культурами автор рекомендует принимать то ее количество, которое доводит реакцию почвы до pH=5,8—5,9. Определенную таким образом дозу извести автор рекомендует увеличить в 2—2,5 раза (поправка на полевой коэффициент). Если известкование производится гашеной известью или тонко размолотым мелом, то полевой коэффициент может быть уменьшен до 2.

Вычисление производится по следующей формуле:

$$x = a \cdot b \cdot 1{,}875,$$

где x — количество тонн $CaCO_3$ на гектар, умноженное на полевой коэффициент; a — количество миллилитров внесенного раствора $Ca(OH)_2$; b — количество миллиграммов Ca в 1 мл применяемого раствора $Ca(OH)_2$.

В качестве индикатора применяется 0,08% раствор бромтимолбляу (в виде калиевой или натриевой соли). При отсутствии этого индикатора можно применять 0,02% раствор метилрота (также в виде Na- и K-соли); при наличии подходящей шкалы буферных растворов определение pH в пробирках можно сделать с точностью до 0,1 pH. Определение доз извести можно производить и не имея такой шкалы; в этом случае необходимую дозу извести показывает та пробирка, которая с бромтимолбляу дает слабый зеленоватый оттенок (начало перехода от желтой окраски к зеленой). Если в качестве индикатора применяется метилрот, то титрование производят до исчезновения розоватого оттенка. Формула для вычисления дозы извести остается без изменения.

10. Упрощенный способ расчета дозы извести по гидролитической кислотности почвы по С. С. Ярусову (1931)

Как известно, мерой гидролитической кислотности обычно служит количество уксусной кислоты, которая освобождается при взаимодействии кислой почвы с ацетатом натрия.

Исходя из формулы:

$$[H^{\cdot}] = K \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COONa]},$$

где $[H^{\cdot}]$, $[CH_3COOH]$ и $[CH_3COONa]$ выражают соответственно концентрации водородных ионов, уксусной кислоты и уксуснонатриевой соли в растворе, а K является константой диссоциации уксусной кислоты, равной $1{,}82 \times 10^{-5}$, автор показал, что эта формула дает возможность определить содержание уксусной кислоты в растворе (а следовательно, гидролитическую кислотность почвы), не прибегая к титрованию; для этого достаточно определить в равновесном растворе pH, после чего легко по формуле рассчитать и содержание в растворе CH_3COOH [1].

Определение гидролитической кислотности почвы по pH сводится к следующим приемам.

Техника определения. Навеска почвы настаивается при периодическом взбалтывании в течение 1 часа с 1,0 н. раствором CH_3COONa (дове-

[1] При расчетах вводится еще поправка на уксусную кислоту, находящуюся в исходном растворе CH_3COONa при pH=8,2.

ленным до pH=8,2) при отношении 1 : 2,5; после этого раствор сливается через плотный беззольный фильтр в пробирку до метки, указывающей объем в 5 мл. В фильтрате pH определяется колориметрически по бромтимолбляу с буферными растворами или со стандартными эталонами (см. стр. 10—13).

Для упрощения вычислений автор составил таблицу, по которой по данным pH в CH_3COONa-вытяжке из кислой почвы непосредственно находят гидролитическую кислотность почвы, выраженную в тоннах $CaCO_3$ на гектар (считая вес пахотного слоя в 2 500 000 т/га).

Таблица 5

Пересчет данных pH уксуснокислой вытяжки из почвы в т/га $CaCO_3$ (по Ярусову 1931)

pH	т/га $CaCO_3$	pH	т/га $CaCO_3$
6,30	12,0	6,75	4,0
6,35	10,5	6,80	3,6
6,40	9,5	6,85	3,2
6,45	8,3	6,90	2,8
6,50	7,4	7,00	2,2
6,55	6,6	7,10	1,7
6,60	5,8	7,20	1,3
6,65	5,0	7,30	1,0
6,70	4,6	—	—

По данным автора, сравнение разными исследователями предложенного упрощенного способа определения потребности почв в извести по гидролитической кислотности (по pH) с обычным способом по Каппену (титрованием), проведенное на 138 образцах разных почв, показало, что этот способ (по pH) дает вполне удовлетворительные по точности результаты в пределах конечной реакции солевого фильтрата от 6,3—6,4 до 7,4; при реакции более кислой, чем pH=6,3, наблюдаются уже значительные отклонения (повидимому, вследствие возрастающего буферного действия раствора).

Одновременно с Ярусовым аналогичное предложение об упрощении определения гидролитической кислотности выдвинул В. М. Филипеня. В своем варианте автор предлагает определять pH более точно — электрометрически.

3. Определение подвижного алюминия в почве

На многих кислых почвах растения страдают не только от повышенной концентрации H-ионов, но и от повышенного содержания в них подвижного, легко переходящего в растворимое состояние алюминия; некоторые растения относительно даже более чувствительны к повышенной концентрации алюминия в почве, чем к таковой H-ионов; например ячмень и, в меньшей степени, лен.

Поэтому при изучении вредного действия кислотности почв большой интерес представляет выяснение роли при этом алюминия (удельный вес алюминия в титруемой кислотности солевой вытяжки, повидимому, различен для разных почв). Этот учет имеет, таким образом, существенное значение для агрономической характеристики почв.

Кислотность почв, как уже указывалось выше, количественно принято определять в солевых вытяжках. В настоящее время В. А. Черновым предложен точный, но несколько громоздкий метод для количественного учета содержания $Al^{\cdots}$ и $H^{\cdot}$ при совместном их присутствии в растворе (его описание см. в IV томе «Физико-химия» этого же руководства).

Перейдем к описанию двух более простых, но достаточно точных для наших целей методов учета количества легкоподвижного, активного алюминия в почве.

Метод Я. В. Пейве (1936)

Принцип метода. Алюминий вытесняется из почвы 1,0 н. раствором хлористого калия (как и при определении обменной кислотности). В вытяжке определяется алюминий в присутствии избытка хлористого аммония путем приготовления шкалы различных концентраций и выявления той концентрации, при которой не образуется подкрашенный (для четкости при рассмотрении) с помощью конго-рот осадок гидрата окиси алюминия.

Зная наименьшую концентрацию $Al^{\cdots}$, при которой выпадает гидрат окиси алюминия в принятых условиях осаждения, и степень разбавления вытяжки, легко вычислить содержание подвижного алюминия на 100 г почвы [1].

Приготовление вытяжки. Навеску почвы в 40 г обливают 100 мл 1,0 н. раствора KCl и взбалтывают на ротаторе в течение 1 часа. Вытяжку фильтруют через плотный фильтр и в фильтрате определяют алюминий.

Определение алюминия. Приготовляется штатив с нумерованными и подобранными по размеру пробирками (10—12 штук). При помощи точной пипетки с делениями по 0,1 мл в пробирки вносится солевая вытяжка по следующей схеме:

Номер пробирки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Количество вытяжки (в мл)	5,0	4,0	3,0	2,5	2,0	1,8	1,5	1,2	1,0	0

Все пробирки, кроме первой, доливают 1,0 н. раствором KCl точно до объема 5 мл; таким образом, получается шкала различных концентраций алюминия. Затем во все пробирки приливают по 1 мл осадителя (реактив № 2) и после встряхивания — по 1 капле раствора конгорот (реактив № 3).

Содержимое пробирок тщательно перемешивают, и все пробирки на 10 минут помещают в стакан с кипящей водой (кипящая водяная баня).

Для удобства кипячения рекомендуют положить на дно стакана металлическую сетку (предохраняет от выбрасывания). Лучше иметь металлическую баню с отверстиями для пробирок.

После 10-минутного кипячения пробирки из стакана вынимают, помещают на прежнее место в штатив (внимательно следя за тем, чтобы не перепутать номера пробирки) и оставляют их стоять 30—40 минут для охлаждения.

По истечении указанного времени приступают к наблюдениям над осадком. Отмечают в шкале убывающих концентраций первую в ряду пробирку, в которой не образовалось осадка гидрата окиси алюминия.

Концентрация алюминия в этой пробирке при данных условиях осаждения — величина постоянная и равна 0,0013 мг в 1 мл раствора (или 1,3 мг алюминия на 1 л раствора). Отсюда, зная степень разбавления, можно найти концентрацию алюминия в исходной вытяжке и пересчитать ее на 100 г почвы (при появлении осадка во всех пробирках данной шкалы исходную вытяжку перед определением необходимо разбавить в 2—4 раза).

Таблица 6

Пересчет результатов анализа содержания алюминия в KCl-вытяжке по методу Нейве (1936) в миллиграммах на 100 г почвы

№ пробирок	Количество вытяжки, взятой на определение (в мл)	Количество миллиграммов алюминия на 100 г почвы	№ пробирок	Количество вытяжки, взятой на определение (в мл)	Количество миллиграммов алюминия на 100 г почвы
1	5,0	0,39	6	1,8	1,08
2	4,0	0,49	7	1,5	1,30
3	3,0	0,65	8	1,2	1,62
4	2,5	0,78	9	1,0	1,95
5	2,0	0,97			

Для того чтобы не делать всякий раз вычислений, автор метода предложил пользоваться готовой таблицей, если анализ проделан при указанном соотношении между почвой и вытяжкой и без ее разбавления (в случае же разбавления найден-

[1] Определению мешает ион железа; но обычно в вытяжку из почвы $Fe^{\cdots}$ не переходит; если возникает сомнение, то надо сделать пробу на $Fe^{\cdots}$ с роданистыми солями.

ное по таблице количество алюминия увеличивают в соответствующее число раз в зависимости от степени предварительного разбавления).

Между содержанием алюминия и обменной кислотностью наблюдается определенная зависимость; однако не вся обменная кислотность почвы обусловлена подвижным алюминием (в особенности в богатых гумусом горизонтах почвы), поэтому определение обменной кислотности не заменяет определения алюминия. Для большинства почв при pH в солевой вытяжке, равном 5,5 и выше, подвижных форм алюминия не наблюдается.

Реактивы

1. *Однонормальный раствор KCl*, профильтрованный через плотный фильтр; pH раствора должен быть 6,2—6,3.

2. *Осадитель* — насыщенный при комнатной температуре раствор хлористого аммония; его необходимо отфильтровать и к 200 мл такого раствора прибавить 1 мл 25% аммиака; pH этого раствора-осадителя должен быть 7,8—7,9.

3. *Раствор конгорот*. 0,1 г конгорот растворяется в 100 мл горячей воды.

Метод Я. Я. Нейве разработан во Всесоюзном институте льна и особенно широко применяется при обследовании почв районов льноводства (это не исключает возможности применения данного метода для дополнительной характеристики состояния почвенной кислотности и при другом составе культур севооборота).

Метод А. В. Соколова (1939)

Обычный метод определения в почве обменной кислотности дает возможность установить суммарное количество $H^{\cdot}$ и $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, перешедших в солевую вытяжку из почв. Принцип метода А. В. Соколова основан на том, что, подбавляя к солевой вытяжке из кислой почвы фторид калия или натрия, можно определить в растворе в отдельности содержание свободной кислоты и хлористого алюминия.

При добавлении фторида происходит следующая реакция последнего с солями алюминия:

$$Al^{\cdot\cdot\cdot} + 6F' \rightleftarrows AlF_6^{'''}.$$

Соли комплексного алюмофторидного иона реагируют нейтрально с фенолфталеином; поэтому, добавляя к раствору соли алюминия фторид калия или натрия, можно установить, содержал ли раствор, кроме соли алюминия, избыток кислоты.

В соответствии с этим, титруя солевую вытяжку из почвы щелочью в присутствии фенолфталеина (или бромтимолбляу) при добавлении к ней фторида и без него, можно установить в первом случае содержание свободной кислоты в вытяжке, во втором случае — суммарное содержание свободной кислоты и соли алюминия и по разности установить количество активного алюминия в почве.

Ход анализа. 1. Обменная кислотность почвы определяется обычным способом. Навеска почвы в 100 г взбалтывается с 250 мл 1,0 н. раствора KCl в течение 1 часа. Вытяжка отфильтровывается через беззольный фильтр. Определенное количество фильтрата после кипячения титруется 0,02 н. раствором NaOH в присутствии фенолфталеина до слаборозового окрашивания. Количество 0,02 н. раствора NaOH, израсходованное при титровании, эквивалентно суммарному содержанию во взятом объеме вытяжки $H^{\cdot}$ (свободной кислоты) и $Al^{\cdot\cdot\cdot}$.

2. Определение свободной кислоты ($H^{\cdot}$) в солевой вытяжке производится следующим образом: к определенному количеству прокипяченной для удаления углекислоты вытяжки добавляют 3 мл 3,5% раствора NaF и титруют раствор на холоду 0,02 н. раствором NaOH до появления слаборозового окрашивания с фенолфталеином (или синего окрашивания с бромтимолбляу). Количество израсходованной при этом щелочи эквивалентно содержанию свободной кислоты ($H^{\cdot}$) в вытяжке.

Описанный метод определения свободной кислоты ($H^{\cdot}$) относится к случаю титрования солевых вытяжек, не содержащих больших количеств железа. В некоторых почвах, однако, возможно наличие железа, переходящего в солевую вытяжку. В этом случае титрование свободной кислоты, по указанию автора, производят следующим образом: к определенному объему вытяжки добавляют

3 мл 3,5% раствора NaF; при этом происходит выпадение осадка. По прошествии 15—20 минут, т. е. после окончания выпадения осадка, добавляют 2—3 капли метилрот и титруют раствор 0,02 н. NaOH до начала ослабления красной краски и перехода ее в оранжевую; если при этом вновь наблюдается образование осадка, то снова добавляют 3 мл NaF и ожидают несколько минут; после этого окончательно оттитровывают раствор в присутствии бромтимолбляу.

Титрование свободной кислоты в солевой вытяжке в присутствии $Fe^{\cdots}$ до розовой окраски с фенолфталеином дает преувеличенные результаты; кроме того, эта окраска при стоянии несколько раз обесцвечивается, так как комплексные соединения железа мало устойчивы при щелочной реакции. По данным автора, пользуясь его методикой, можно все же оттитровать в 1,0 н. KCl-вытяжке из почвы 5 мл 0,1 н. HCl в присутствии эквивалентных количеств $Al^{\cdots}$ и $Fe^{\cdots}$ с точностью до 2%; при титровании солевых вытяжек из почв вполне возможно пренебрегать незначительной ошибкой вследствие наличия ничтожных количеств железа.

3. Количество Al (Fe) в растворе устанавливается путем вычитания результатов второго определения из результатов первого. Для выражения результатов не в мг-экв, а в миллиграммах алюминия, количество миллилитров 0,02 н. NaOH, эквивалентное содержанию алюминия, умножается на 0,18.

Количество свободной кислоты можно определить в той же порции раствора, в которой определялась обменная кислотность; для этого к раствору, в котором определялась обменная кислотность, добавляется 0,02 н. HCl в количестве, точно равном количеству израсходованной при первом титровании щелочи; после растворения выпавших при первом титровании гидратов добавляют 3 мл 3,5% раствора NaF и далее титруют, как описано выше.

Особенности различных почв хорошо характеризуются этим методом (торфянистые почвы, по данным автора, отличаются содержанием большого количества свободной кислоты в солевой вытяжке, между тем как подзолистые почвы и особенно красноземы содержат в ней много алюминия; в солевых вытяжках из торфянистых почв, кроме $H^{\cdot}$ и $Al^{\cdots}$, присутствует и $Fe^{\cdots}$).

III. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПОЧВЕННОЙ КИСЛОТНОСТИ ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ НУЖДАЕМОСТИ ПОДЗОЛИСТЫХ ПОЧВ В ИЗВЕСТКОВАНИИ

Как известно, известкование оказывает многообразное действие на почву. Помимо нейтрализации почвенной кислотности, при известковании изменяются питательный режим почвы, ее физические свойства, микробиологическая деятельность и т. п.

Различное действие извести на почву и растение неизбежно должно накладывать отпечаток и на методику установления потребности почв в известковании и доз извести; помимо кислотности почв, являющейся бесспорно основным показателем, при известковании неизбежно приходится учитывать также и другие свойства почв, иногда более или менее тесно связанные с почвенной кислотностью, а иногда и независимые от нее (например механический состав) и особенно отношение возделываемых растений к извести.

При установлении потребности почв в известковании и доз извести в конкретной хозяйственной обстановке, помимо свойств почв и особенностей растений, приходится учитывать также ряд дополнительных факторов, например применение в севообороте органических и минеральных удобрений и состав последних (кислый, нейтральный), качество известковых удобрений и пр.

Вышеуказанная сложность действия извести не требует, однако, разработки различных методов установления нуждаемости в известковании и доз извести применительно к различным почвенно-климатическим условиям, севооборотам и т. д. Более правильным и во всяком случае менее сложным является установление для разнообразных условий проведения известкования различных количественных показателей в уже сложившихся и до известной степени апробированных практикой методах определения потребности почв в извести.

Из применяемых в настоящее время в СССР методов установления потребности почв в известковании и доз извести наиболее распространенными и проверенными

являются методы определения нуждаемости почв в извести по pH в солевой вытяжке и степени насыщенности почв основаниями и установления доз извести по гидролитической кислотности почв (по методу Каппена, 1927) [1].

Эта методика, впервые предложенная в СССР Научным институтом по удобрениям (НИУ), была широко применена в дальнейшем при почвенных обследованиях Всесоюзным институтом удобрений, агротехники и агропочвоведения (ВИУАА) и в настоящее время является единственной общепринятой методикой при практических работах по известкованию почв в СССР. Широко используется эта методика и за границей.

1. Установление нуждаемости почв в известковании

Показатели нуждаемости в известковании [1] ($pH_{сол.}$; V) зависят от механического состава почв и от вида возделываемых растений. Рассмотрим сначала зависимость этих количественных показателей нуждаемости в известковании от механического состава почв.

Основываясь на результатах многочисленных полевых опытов, проведенных в Ленинградской области, и сопоставляя их результаты (суммарные — с разными культурами) с показаниями химических методов, Корнилов (2) установил, что при одинаковой насыщенности почв основаниями потребность в известковании легких по механическому составу почв, по данным полевых опытов, как правило, ниже, чем у более тяжелых почв. Это заставило автора установить разные показатели нуждаемости в известковании (по V) для почв различного механического состава (табл. 7).

Таблица 7

Показатели нуждаемости почв в извести по степени их насыщенности основаниями (V)

Механический состав почв	Нуждаемость почв в известковании			
	сильная	средняя	слабая	отсутствует
	Степень насыщенности основаниями (V) в %			
Тяжелые и средние суглинки	До 50	50—65	65—75	Более 75
Легкие суглинки	» 40	40—60	60—70	» 70
Супесчаные и песчаные почвы	» 35	35—60	50—60	» 60

Достоверность указаний о нуждаемости почв в извести увеличивается, если исходить не только из степени насыщенности почв основаниями, но и принимать во внимание pH солевых вытяжек, учитывая одновременно механический состав почв. Корнилов приводит следующую шкалу нуждаемости почв в известковании, основанную на этих трех показателях (табл. 8).

Исходя из величин $pH_{сол.}$ и V, при учете механического состава почв можно разделить их по нуждаемости в известковании на указанные в табл. 8 четыре группы с точностью до 66—85%; почвы, не нуждающиеся в извести, выделяются с точностью до 89%.

Необходимо подчеркнуть, что по таблицам 7 и 8 можно судить по существу не о «нуждаемости почвы в известковании», но только о кислотности почв, так как нуждаемость в известковании, как уже указывалось, зависит от многих других факторов, кроме свойств почвы, и, в частности, от ее кислотности. Поэтому на основании данных химического анализа почв ($pH_{сол.}$, V с учетом механического состава) можно характеризовать только кислотность почв. Что касается «нуждаемости в известковании» и доз извести, то их следует устанавливать по совокупно-

[1] В дальнейшем в целях сокращения будут применяться следующие условные обозначения: pH солевой вытяжки из почвы — $pH_{сол.}$; степень насыщенности почвы основаниями (см. стр. 15) в % — V%; гидролитическая кислотность почвы — H.

Таблица 8

Механический состав почв	Нуждаемость почв в известковании по Корнилову (в %)							
	сильная		средняя		слабая		отсутствует	
	$pH_{сол.}$	V	$pH_{сол.}$	V	$pH_{сол.}$	V	$pH_{сол.}$	V
Тяжелые и средние суглинистые	До 5,0	До 45	5,0—5,5	45—60	5,5—6,0	60—70	Более 6,0	Более 70
	» 4,5	» 50	4,5—5,0	50—65	5,0—5,5	65—75	» 5,5	» 75
	» 4,0	» 55	4,0—4,5	55—70	4,5—5,0	70—80	» 5,0	» 80
Легкие суглинистые	» 5,0	» 35	5,0—5,5	35—55	5,5—6,0	55—65	» 6,0	» 65
	» 4,5	» 40	4,5—5,0	40—60	5,0—5,5	60—70	» 5,5	» 70
	» 4,0	» 45	4,0—4,5	45—55	4,5—5,0	65—75	» 5,0	» 75
Супесчаные и песчаные	» 5,0	» 30	5,0—5,5	30—45	5,5—6,0	45—55	» 6,0	» 55
	» 4,5	» 35	4,5—5,0	35—50	5,0—5,5	50—60	» 5,5	» 60
	» 4,0	» 40	4,0—4,5	40—55	4,5—5,0	55—65	» 5,0	» 65

сти следующих признаков: 1) кислотности почв и их механического состава; 2) состава культур в севообороте и 3) заправленности почв удобрениями.

Основываясь на приведенных выше и на ряде других данных и, по возможности, упрощая и схематизируя вытекающие из них закономерности, можно дать следующую схематическую классификацию подзолистых почв [1] по их кислотности. (Материалы совещания при Почвенном институте Академии Наук, 1941 г.):

Таблица 9

Характеристика кислотности почв по данным pH солевой вытяжки и степени их насыщенности основаниями [2,3]

pH солевой вытяжки	При степени насыщенности почв основаниями (в %)		Характеристика кислотности почв
	для легких почв	для тяжелых почв	
До 4,5	—	—	Сильная
4,6—5,0	—	—	Средняя
5,1—5,5	До 60	До 75	»
5,1—5,5	Более 60	Более 75	Слабая
Более 5,5	—	—	Близкие к нейтральным

Большое значение для характеристики кислотности почв имеет глубина залегания карбонатов. При одинаковых показателях кислотности в пахотном слое почвы с близким залеганием карбонатов должны считаться в общем менее кислыми и менее нуждающимися в известковании. Поэтому кислотность почв с близким залеганием карбонатов (до 100—125 см) характеризуется следующим образом (табл. 10).

Выше уже указывалось, что для установления нуждаемости почв в извести, кроме почвенной кислотности, необходимо учитывать также отзывчивость культур севооборота на известкование.

[1] Не содержащих карбонатов до глубины 100—125 см.

[2] К тяжелым по механическому составу почвам относятся: глинистые, тяжело- и среднепылеватые, а также тяжело- и среднепесчанистые суглинки; к легким почвам — легкие пылеватые и песчанистые суглинки, супесчаные и песчаные почвы.

[3] Известно, что определения нуждаемости почв в извести по pH солевых вытяжек дают наибольшие расхождения с результатами полевых опытов с известкованием — для промежуточной по кислотности группы почв с $pH_{сол.}$ 5,1—5,5 (Алямовский и Лерман, 1935). Поэтому в приведенной табл. 9 для этой группы почв предлагается определять не только pH, но и V, с учетом механического состава почв. Что касается почв с $pH_{сол.} > 5,5$ или почв с $pH_{сол.} < 5,0$, то их кислотность и нуждаемость в известковании можно достаточно точно характеризовать и не прибегая к определению степени насыщенности почв основаниями, исходя только из величин $pH_{сол.}$

Таблица 10

Характеристика кислотности почв с близким залеганием карбонатов по данным $pH_{сол.}$ и степени насыщенности почв основаниями

$pH_{сол.}$	При степени насыщенности почв основаниями (в %)		Характеристика кислотности почв
	Для легких почв	Для тяжелых почв	
До 4,5	—	—	Сильная
4,6—5,0	До 60	До 70	Средняя
4,6—5,0	Более 60	Более 70	Слабая
5,1—5,5	До 60	До 70	»
5,1—5,5	Более 60	Более 70	Близкие к нейтральным

В литературе имеется довольно обширный материал по вопросу об интервалах реакции, оптимальных для различных сельскохозяйственных растений. Гораздо меньше материала имеется по вопросу об интервалах степени насыщенности почв основаниями и pH солевых вытяжек из почв, при которых обеспечивается нормальный рост растений и отпадает необходимость в известковании почв. Не останавливаясь на результатах вегетационных опытов или на данных единичных полевых опытов, мы приведем ниже только наиболее достоверные и практически значимые данные, основанные на показаниях сравнительно большого числа полевых опытов с разными дозами извести. К ним относятся, в частности, данные из сводки Леммермана и Фрезениуса (Lemmermann und Fresenius), подытоживающей результаты работ 16 опытных учреждений с известкованием на 60 почвах Германии.

По этим данным, на почвах с $pH_{сол.} = 4{,}5$ и ниже положительное действие извести при культуре пшеницы, ржи, овса проявлялось в 80—100% всех опытов, а при культуре картофеля — в 70% опытов. На менее кислых почвах с $pH_{сол.}$ выше 5,0 положительное действие извести проявлялось главным образом при культуре пшеницы.

Большой материал по вопросу об эффективности известкования под разные культуры на почвах с различной кислотностью был получен в результате составления всесоюзной сводки полевых опытов с известкованием в СССР. Известкование суглинистых почв без фона NPK давало при последействии положительный эффект главным образом при $pH_{сол.}$ из почв, равном 5,5 и ниже. В опытах с картофелем известкование давало эффект главным образом при $pH_{сол.}$ из почв, равном 4,5 и ниже. На фоне NPK картофель не давал прибавок урожая от изве-

Таблица 11

Показатели нуждаемости почв в известковании для разных культур

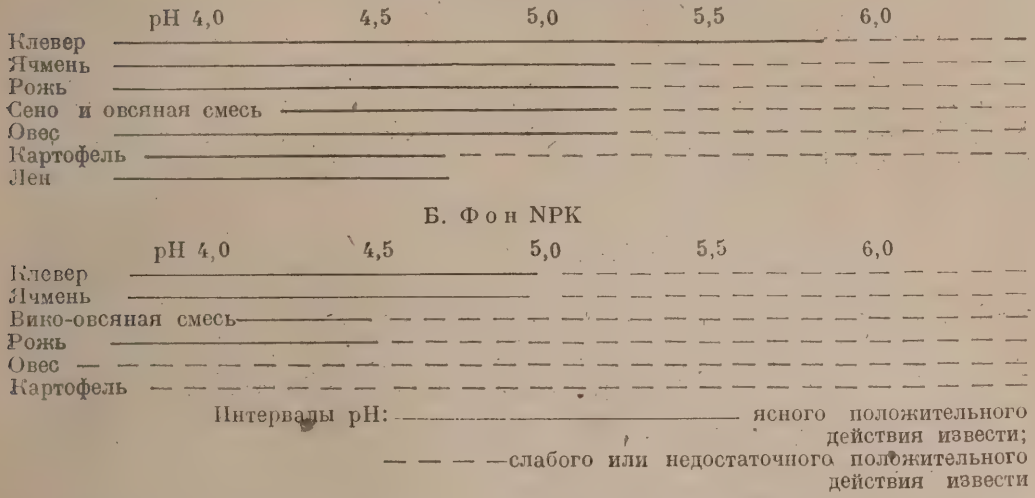
Растения	Действие извести начинается при					
	$pH_{сол.}$		обменной кислотности по Дайкугара в мл 0,1 н. NaOH		pH водной вытяжки	
	фон NPK	без удобрений	фон NPK	без удобрений	фон NPK	без удобрений
Рожь	4,4 и менее	5,0 и менее	Более 11	Более 2,5	5,4 и менее	6,1 и менее
Овес	4,0 » »	5,0 » »	» 25	» 2,5	5,6 » »	6,1 » »
Ячмень	4,4 » »	4,8 » »	» 11	» 4,7	5,1 » »	5,4 » »
Картофель	—	5,0 » »	» —	» 5,0	—	5,8 » »
Клевер красный	4,8 » »	5,2 » »	» 3,5	» 2,5	5,9 » »	6,3 » »
Вико-овсяная смесь	4,5 » »	4,9 » »	» 10	» 4,0	5,4 » »	5,9 » »
Лен	—	4,6 » »	—	» 4,6	—	5,8 » »

сти зачастую даже при сильно кислой реакции суглинистых почв; клевер, ячмень и овес отзывались на известкование главным образом на почвах с $pH_{сол}$, равном 5,0 и ниже, а рожь — только на почвах с $pH_{сол}$, равном 4,5 и ниже.

На основании сопоставления результатов многочисленных полевых опытов с известкованием и показаний лабораторных методов Алямовский (1935) указывает следующие показатели нуждаемости в известковании ($pH_{сол.}$, $pH_{водн.}$ и обменная кислотность) для разных культур (табл. 11).

На основании приведенных и других данных показатели $pH_{сол}$ из почв, при которых имеет место различная отзывчивость на известкование разных культур, можно изобразить следующей схемой:

Отзывчивость растений на известкование и pH солевых вытяжек из почв



К сожалению, отсутствие достаточного количества данных для льна и пшеницы не позволяет с необходимой точностью характеризовать показатели нуждаемости в известковании этих культур; все же на основании приведенных выше и других материалов можно заключить, что показатели нуждаемости в известковании для льна должны быть ниже, чем для клевера, и приближаться к таковым для картофеля; показатели для пшеницы, повидимому, должны быть ближе к таковым для ячменя.

В хозяйственных условиях при известковании в севообороте приходится считаться главным образом с отзывчивостью на известкование не отдельных растений, но преобладающих или ведущих групп культур (кормовых, зерновых и т. д.). Поэтому представляют интерес материалы об эффективности известкования в различных звеньях севооборотов на почвах с разной кислотностью. Данные по этому вопросу (из всесоюзной сводки полевых опытов с известкованием) приводятся в табл. 12.

Из табл. 12 видно, что без фона NPK известкование почв с $pH_{сол.}$ выше 5,0 нецелесообразно проводить главным образом в севооборотах со значительным процентом клевера и других кормовых растений. Наличие в севообороте пшеницы может также обусловить необходимость известкования этих почв. При $pH_{сол}$ ниже 5,0 известкование дает эффект как в кормовых, так и в зерновых и зерново-картофельных звеньях севооборотов. При внесении полного минерального удобрения на почвах с $pH_{сол.}$ выше 5,0 известкование при преобладании в севообороте зерновых (без пшеницы) и картофеля проводить нецелесообразно. При $pH_{сол}$ ниже 5,0 известкование следует проводить во всех случаях (представленных в табл. 12) за исключением картофельных севооборотов [1].

[1] При внесении кислых форм азотных удобрений на легких почвах, не обладающих заметной буферной способностью, известкование может оказаться необходимым и при $pH_{сол.} > 5,0$.

Таблица 12

Эффективность известкования в различных звеньях севооборотов на почвах с разной кислотностью[1]

Звенья севооборотов	$pH_{сол.}$	Урожай без удобрений (ц/га)	Прибавка от NPK (ц/га)	Прибавки от извести (в %)		Число	
				без фона NPK	на фоне NPK	опытов	показаний
Кормовые	До 5,0	10,8	5,1	20	18	12	32
	Выше 5,0	14,8	6,3	13	5	12	41
Зерновые (без пшеницы)	До 5,0	10,8	5,5	28	10	26	86
	Выше 5,0	15,0	7,4	9	0	12	51
Зерново-картофельные	До 5,0	11,2	6,6	22	2	10	29

Приведенный материал по вопросу о показателях нуждаемости в известковании при культуре разных растений и в различных звеньях севооборотов позволяет дать следующее разделение почв по нуждаемости в известковании в зависимости от их кислотности и состава культур в севообороте (табл. 13).

Таблица 13

Нуждаемость почв в извести в зависимости от их кислотности и состава культур в севообороте

Севообороты \ Кислотность почв[2]	Нуждаемость почв в извести		
	сильная	средняя	слабая
1. С низким процентом культур, слабо чувствительных к почвенной кислотности и страдающих от избытка извести (льна или картофеля до $\frac{1}{2}$ поля)	Сильно нуждаются		Нуждаются слабее
2. Со значительным процентом культур, слабо чувствительных к кислотности и страдающих от избытка извести (льна около 1 поля, картофеля —1 $\frac{1}{2}$ поля и более)	Сильно нуждаются	Нуждаются слабее	Нуждаются слабее или не нуждаются

2. Установление доз извести

Дозировка извести (так же, как и потребность почв в известковании) зависит не только от кислотности почв, но и от ряда других факторов (механического состава почв, направления севооборота, интенсивности применения в нем органических и минеральных удобрений и пр.); влияние этих факторов на дозировку извести рассматривается в настоящем разделе.

В настоящее время основой при установлении доз извести является величина гидролитической кислотности почв по Каппену (с коэффициентом 1,75).

На почвах легкого механического состава считается целесообразным несколько уменьшать дозы извести; наоборот, на тяжелых почвах обычно рекомендуется несколько увеличивать дозы извести (в частности, для улучшения их физических свойств). Так, например, по Алямовскому лучшими, наиболее подходящими

[1] Данные в кормовых единицах в год: кормовыми считались звенья севооборотов, состоящие не менее как на 50% из кормовых растений (клевер, вико-овсяная смесь, корнеплоды и др.); зерновыми и зерново-картофельными считались звенья с меньшим процентом кормовых растений, соответственно без картофеля или с картофелем.

[2] Характеристика почв, сгруппированных по различной их кислотности, дана в табл. 9—10.

дозами извести при ее внесении без фона NPK в севооборотах без льна и картофеля являются на легких почвах дозы, соответствующие 1,0—0,5 величине гидролитической кислотности, а на тяжелых — дозы, соответствующие 1,5—2,0 величине гидролитической кислотности. На фоне NPK дозы вносимой извести обычно несколько снижают (Алямовский, 1941) [1]. Изменения доз извести в зависимости от состава культур в севообороте определяются уже рассмотренным выше отношением различных растений к почвенной кислотности.

По данным опытов, приведенных в сводке Леммермапна и Фрезениуса (1933) (на тяжелых и средних почвах), для зерновых оптимальной являлась доза извести, соответствующая гидролитической кислотности почв или даже несколько более высокая; для картофеля повышение дозы сверх однократной (по гидролитической кислотности) приводило уже к некоторому снижению прибавки урожая. Многочисленные опыты с картофелем в СССР показывают, что в севооборотах с высоким процентом картофеля все же лучше применять невысокие дозы извести, соответствующие $^1/_2$ (на легких) и $^3/_4$ на более тяжелых почвах от гидролитической кислотности; повышение дозы (особенно на легких почвах и без фона удобрений) во многих случаях приводит к снижению урожая и ухудшению его качества.

Большой опытный материал для льна также заставляет соблюдать большую осторожность при дозировке извести в севооборотах с этим растением; на окультуренных почвах, более буферных и, повидимому, содержащих больше бора и других микроэлементов (в результате удобрения навозом), нормальной для льна можно считать дозу извести, соответствующую $^3/_4$ гидролитической кислотности почвы; на неокультуренных почвах, менее буферных и, повидимому, менее богатых бором, оптимальной должна считаться половинная, а на недавно освоенных почвах, повидимому, даже еще более низкая доза извести (Пейве).

В овощных севооборотах с капустой и свеклой (без картофеля) наиболее эффективными являются дозы извести, соответствующие гидролитической кислотности или (на навозном фоне) несколько превыщающие ее (Журбицкий).

Данные опытов с клевером показывают, что оптимальными для этого растения являются дозы извести, большей частью не превышающие однократной гидролитической кислотности почвы (Церлинг).

В среднем для 16 многолетних полевых опытов с известкованием (Алямовский, 1936) оптимальная для бобовых (главным образом для клевера) доза извести соответствовала 86% от дозы, вычисленной по гидролитической кислотности почвы, между тем как для злаков (главным образом для овса и ржи) оптимальная доза извести в среднем для 14 опытов соответствовала 115 % от гидролитической кислотности почв [2].

Базируясь на имеющихся данных, можно рекомендовать следующие дозы извести (в долях гидролитической кислотности) на разных почвах в севооборотах с различными культурами (табл. 14).

Касаясь вопроса о дозах извести, следует упомянуть, что широкое применение борных удобрений при известковании почв может привести к ослаблению существующих в настоящее время ограничений для доз извести в льняных севооборотах; при наличии в этих севооборотах культур, положительно отзывающихся на внесение более высоких количеств извести по сравнению с рекомендуемыми в настоящее время для льна, дозы извести в льняных севооборотах в случае внесения борных удобрений могут быть несколько повышены. Некоторое увеличение доз извести в льняных и картофельных севооборотах будет возможным также при расширении использования магнийсодержащих известковых удобрений (Кедров-Зихман и Кедрова-Зихман), а также при внесении туков, в наименьшей степени увеличивающих количество водорастворимого кальция в почвах [3] (Ярусов, Власова).

[1] Подробнее о влиянии применения удобрений на дозировку извести см. ниже (стр. 30).

[2] Следует отметить большие колебания оптимальных доз в разных опытах; так, для злаков оптимальная доза колебалась от 41 до 205%, а для бобовых — от 22 до 171% от гидролитической кислотности почв.

[3] Например, при внесении NPK в следующих формах: NH_4NO_3 + KNO_3+двойной суперфосфат.

Таблица 14

Дозы извести на разных почвах в севооборотах с различными культурами (в долях величины гидролитической кислотности почв)

Севообороты	Степень окультуренности почв [1]	Механический состав почв	
		тяжело- и средне-суглинистые	легкосуглинистые и супесчаные
С низким процентом льна, картофеля и других страдающих от избытка извести культур	Более окультуренные, а также более насыщенные основаниями	1—1 1/2	1—1 1/2
	Менее окультуренные почвы, менее насыщенные основаниями	1	3/4—1
С более высоким процентом льна, картофеля и других страдающих от избытка извести культур	Более окультуренные	3/4	1/2—3/4
	Менее окультуренные	1/2—3/4	Не более 1/2

Следует учитывать, что при повышении доз извести (большей частью сверх половинной дозы, рассчитанной по гидролитической кислотности почвы) параллельно с увеличением эффективности известкования происходит обычно уменьшение оплаты единицы внесенной извести.

Указанное обстоятельство заставляет при недостатке извести (вследствие отдаленности известковых месторождений и трудности ее подвоза) предпочитать внесение меньших доз извести на большей площади, чем применение более высоких доз на соответственно уменьшенной площади кислых почв.

3. Некоторые пути дальнейшего уточнения нуждаемости почв в известковании и дозировки извести

Кроме приведенного материала, использованного выше при указаниях по определению нуждаемости почв в известковании и доз извести, в литературе за последнее время накопились данные, указывающие на целесообразность учета ряда дополнительных факторов при установлении показателей нуждаемости почв в известковании. Одним из таких наиболее существенных факторов, определяющих как нуждаемость почв в известковании, так и дозировку извести, является насыщенность севооборота минеральными удобрениями. Ввиду сравнительно малого потребления минеральных удобрений (NPK) в большинстве хозяйств подзолистой зоны этот фактор до настоящего времени в инструктивных указаниях по определению нуждаемости почв в известковании не учитывался; однако в дальнейшем, в связи с ростом применения минеральных удобрений, значение его при известковании почв, несомненно, должно увеличиваться.

На менее кислых почвах (и при культуре менее чувствительных к кислотности растений) необходимость в известковании при внесении NPK ослабевает, а на более кислых почвах (и особенно при культуре наиболее чувствительных к кислотности растений), наоборот, увеличивается.

В среднем для кислых почв подзолистой зоны СССР применение NPK снижает эффективность известкования при культуре мало чувствительных к кислотности растений (озимая рожь, овес), зачастую увеличивает эффективность известкования при культуре наиболее чувствительных к кислотности растений (клевер, ози-

[1] Под окультуренностью почв понимается главным образом их заправленность навозом и другими органическими удобрениями.

мая пшеница, кормовые корнеплоды и др.) и в общем мало изменяет эффективность известкования при возделывании промежуточных по отношению к почвенной кислотности растений.

В качестве примера, иллюстрирующего влияние фона удобрений на эффективность извести при культуре овса (растения, мало чувствительного к почвенной кислотности), в табл. 15 приведены следующие данные массовых опытов:

Таблица 15

Прибавки урожая зерна овса (в ц/га) от известкования

Механический состав почв	Число опытов	Фон		
		без удобрений	NPK	навоз
Легкие	27	1,5	0,1	—
»	10	2,4	—	2,8
Средние	31	2,1	1,0	—
»	10	2,0	—	1,8
Тяжелые	7	5,2	3,6	—
»	17	5,3	—	4,1

В опытах с клевером (по данным всесоюзной сводки) при внесении NPK эффективность известкования на сильно оподзоленных почвах увеличивалась по сравнению с неудобренным фоном в 60% опытов, а на менее кислых средне- и слабооподзоленных почвах — только в 20% опытов.

Что касается влияния применения навоза на количественные показатели нуждаемости почв в известковании, то, по данным Алямовского и Лерман (1935), «положительное действие извести при применении ее с навозом начинается при такой же степени кислотности, как и в случае одной извести».

Кроме фона NPK, при определении нуждаемости почв в известковании, повидимому, может быть полезен также учет богатства почв органическим веществом. Этот вывод вытекает из следующих данных об оптимальной реакции для разных растений на почвах с различным содержанием органического вещества:

Таблица 16

Оптимальная реакция ($pH_{вод}$) для разных растений на почвах с различным содержанием органического вещества (по данным сводки Леммерманна и Фрезениуса)

Овес		Рожь	
Почвы	Оптим. pH	Почвы	Оптим. pH
Торфянистые	4,2—4,6	Богатые гумусом	5,3—5,8
Минеральные:		Бедные гумусом	5,8—6,3
легкие	5,3—5,8		
тяжелые	5,6—6,6		

Точно так же и по данным Алямовского оптимальная реакция на богатых органическим веществом заболоченных почвах значительно ниже, чем на минеральных почвах.

Вопрос о влиянии богатства почв органическим веществом на показатели нуждаемости в известковании требует еще дальнейшего исследования; в настоящее время все же можно считать, что для почв, обогащенных органическим веществом в результате заболачивания и оторфовывания, показатели нуждаемости в извести должны быть снижены. Дозы извести для богатых органическим веществом забо-

почвенных и торфянистых почв, повидимому, также должны быть снижены по сравнению с дозами, исчисленными по гидролитической кислотности почв.

В результате работ по изучению потребности почв в извести за последние годы особенно выдвинулся вопрос о значении содержания подвижного алюминия в почвах, так как некоторые растения более чувствительны к токсическому действию Al-ионов, чем H-ионов.

К числу этих растений относятся в первую очередь ячмень, возможно, лен, яровая пшеница; одинаково чувствительны к Al- и H-ионам сахарная свекла, горчица; наименьшее значение концентрация Al-ионов имеет для овса.

Вывод о целесообразности учета при известковании содержания подвижного алюминия в почвах подкрепляется возможностью довольно хорошего разграничения почв по нуждаемости в известковании, исходя из величин их обменной кислотности (обычно хорошо коррелирующих с величинами подвижного алюминия).

В вегетационных опытах, проведенных Алямовским (1941) с ячменем, наилучшая корреляция с эффективностью известкования на разных почвах была обнаружена для подвижного алюминия; корреляция для $pH_{сол.}$ и степени насыщенности почв основаниями оказалась хуже.

Учет содержания подвижного алюминия в почвах, повидимому, действительно может уточнить методику установления потребности почв в извести, по крайней мере, при возделывании некоторых растений (ячмень, возможно, лен и др.), наиболее чувствительных к токсическому действию Al-ионов. Оптимальными для ячменя в вегетационных опытах Алямовского являлись дозы извести, при которых содержание подвижного алюминия снижалось до десятых долей миллиграмма на 100 г почвы. Установление доз извести на разных почвах по подвижному алюминию в опытах с ячменем давало в общем лучшие результаты, чем установление доз извести по гидролитической кислотности почв.

Весьма интересной является установленная Корниловым (1937) зависимость оптимальных доз извести (в долях гидролитической кислотности почв) от размера кислотности почв. По данным этого автора, оптимальные дозы извести (в процентах от доз, вычисленных по гидролитической кислотности по Каппену) уменьшаются по мере увеличения кислотности почв, как это видно из табл. 17.

Таблица 17

Зависимость между оптимальной дозой извести и величиной кислотности почв (или нуждаемости их в известковании)

Механический состав почв \ Оптим. дозы извести (в проц. от доз, вычисленных по гидролит. кисл. почв)	Нуждаемость почв в известковании			
	сильная	средняя	слабая	отсутствует
Тяжелые суглинки	33	74	88—120	145
Легкие суглинки	57	71	133	—
Супесчаные и песчаные почвы	96	82	104	153

Аналогичный вывод о целесообразности уменьшения доз извести (в долях кислотности почв) по мере усиления почвенной кислотности был сделан Никласом и Гоком [1].

Данные, имеющиеся в настоящее время, позволяют считать, что при внесении в севообороте под ведущие культуры полного минерального удобрения в достаточных количествах, показатели нуждаемости в известковании ($pH_{сол.}$, V) должны быть несколько понижены, особенно в случае преобладания в севообороте культур, сравнительно мало чувствительных к почвенной кислотности. Дозы извести при внесении NPK также могут быть, как правило, несколько снижены. В ряде

[1] Эти наблюдения нашли отражение в приведенной выше табл. 14 (для севооборотов с низким процентом льна и картофеля).

случаев при внесении полного минерального удобрения оптимальной будет доза извести, соответствующая примерно половине гидролитической кислотности почвы. Возможность снижения доз извести на фоне NPK объясняется тем, что в этих условиях положительное действие извести на урожай, как уже указывалось, мало зависит от мобилизации питательных веществ в почве под влиянием известкования; поэтому повышенные дозы извести, необходимые главным образом для указанной мобилизации, на фоне NPK уже не дают большего эффекта по сравнению с более низкими дозами извести, достаточными для устранения наиболее вредной растениям почвенной кислотности.

Уточнение показателей нуждаемости в известковании и доз извести в случае применения в севообороте полного минерального удобрения является задачей дальнейшей исследовательской работы по известкованию почв.

В заключение необходимо остановиться на методике определения доз извести по кривым титрования почвенных суспензий. Авторы, выдвигающие этот метод, обосновывают его преимущества большей точностью и возможностью дозировать известь по кривым титрования в соответствии с требованиями к реакции почв отдельных культур. Приходится отметить, однако, что точность метода определения доз извести по кривым титрования по существу в значительной степени обесценивается необходимостью введения полевых коэффициентов, величина которых колеблется в 2 раза и более (от 1,8 до 4,1 по Алямовскому, 1936). Кроме того, требования высокой точности дозировки извести по существу вообще трудно выполнимы, хотя бы ввиду наличия в севообороте разных по отношению к дозировке извести растений. Многие сопутствующие условия, несомненно оказывающие влияние на дозировку извести, как то: применение в севообороте в отдельные годы разных удобрений (или невнесение их), различная степень перемешивания извести с почвой в разные сроки после известкования, различие по годам метеорологических условий, оказывающих неодинаковое влияние на эффективность разных доз извести, и многие другие факторы также не позволяют предъявлять слишком большие требования к точности установления доз извести в практических условиях. Повидимому, при установлении доз извести необходимо и можно стремиться к точности, не превышающей большей частью 1 т/га. С этой точки зрения метод гидролитической кислотности (по Каппену при дифференциации доз извести, в зависимости от почвенных условий, состава культур в севообороте и фона удобрений) может быть признан достаточно точным и приемлемым в практических условиях известкования подзолистых почв.

IV. ПРИЛОЖЕНИЕ. МЕТОДЫ АНАЛИЗА ИЗВЕСТКОВЫХ УДОБРЕНИЙ

В целях известкования применяют разные виды известняков (собственно известняки, мергелистые известняки, мергеля, доломитизированные известняки, доломиты, известковые туфы, жженую или гашеную известь и др.).

Все эти материалы содержат большие количества углекислого и едкого кальция или магния, кроме того, незначительные количества углекислого железа, марганца (около 0,3%), P_2O_5 (0,01—0,2%), щелочи, а также нерастворимые в кислотах примеси кварца, глины, органических веществ и пирита.

Приблизительное представление о составе известняка может дать качественная проба с разбавленной HCl (1 : 4); чистые известняки бурно вскипают и быстро растворяются на холоду в слабой соляной кислоте; доломиты, доломитизированные известняки и углекислое железо растворяются в этих условиях сравнительно медленно, без заметного вскипания. Известковые туфы и мергеля, если они не содержат больших количеств углекислого магния и железа, переходят в раствор также со значительным вскипанием, но при наличии мергелей остается довольно много нерастворимых примесей.

При использовании известковых пород в качестве удобрений проводят их химический анализ: определение углекислоты, нерастворимого остатка, полуторных окислов, кальция, магния, потери от прокаливания. Этих данных в большинстве случаев вполне достаточно для характеристики известковой породы.

Необходимо все же отметить, что такой полный химический анализ не дает еще исчерпывающей характеристики качества применяемого известкового удобрения как материала для нейтрализации кислотности почвы; повидимому, и другие свойства известкового материала: твердость породы, тонина помола, обжиг и др., имеют значение, влияя на растворимость, а значит, и на эффективность применяемых известковых удобрений, что следует учесть при дозировке известковых удобрений.

Некоторые исследователи определяют так называемый полевой коэффициент с учетом особенностей применяемых в данном хозяйстве известковых удобрений.

Существуют методы для характеристики степени растворимости разных известняков; так, для определения различий в нейтрализующей способности разных образцов известковой муки Попп и Контцен (Popp u. Contzen, 1932) предложили учитывать степень растворимости известковых удобрений в 0,025 н. растворе CH_3COOH по следующей методике.

Техника определения. 5 г средней пробы известняка растирается до прохождения его через сито № 100 (0,17 мм). Из пробы берут навеску в 0,25 г, обрабатывают ее 400 мл 0,025 н. раствора CH_3COOH в течение часа и быстро фильтруют; 100 мл фильтрата после удаления углекислоты кипячением и ее охлаждения титруют 0,05 н. раствором NaOH по фенолфталеину. На основании результатов титрования определяют процент карбонатов, растворившихся в изучаемых образцах известняков. В опытах этих авторов в условиях метода растворилось: из доломита — 23%, из доломитизированного известняка с 7,5% $MgCO_3$ — 87%, из известняка с меньшим содержанием $MgCO_3$ — 100%.

Описанный метод весьма ярко иллюстрирует, по данным авторов, относительную быстроту и степень нейтрализующего действия различных по качеству известковых удобрений на почву.

Отмеченный факт может иметь существенное значение при дозировке разных известняков или при решении вопроса о желательной степени их измельчения перед внесением в почву (тонина помола).

Действующим началом в известковых удобрениях являются: в известняках — $CaCO_3$ и $MgCO_3$, в жженой и гашеной извести — CaO и $Ca(OH)_2$, MgO и $Mg(OH)_2$.

Поэтому при оценке качества известняка как материала для удобрения весьма существенно установить содержание в известняке карбонатов.

Из существующих методов определения CO_2 опишем метод титрования и газоволюметрический как наиболее простые, быстрые и достаточно точные для целей анализа известняков.

1. Газоволюметрический метод определения общего содержания CO_2 карбонатов в известковых удобрениях

Определение общего количества CO_2 карбонатов в известковых удобрениях производится при помощи кальциметра Шейблера [Виссман (Wiessmann), 1926], схема устройства которого в несколько измененном виде изображена на рис. 2.

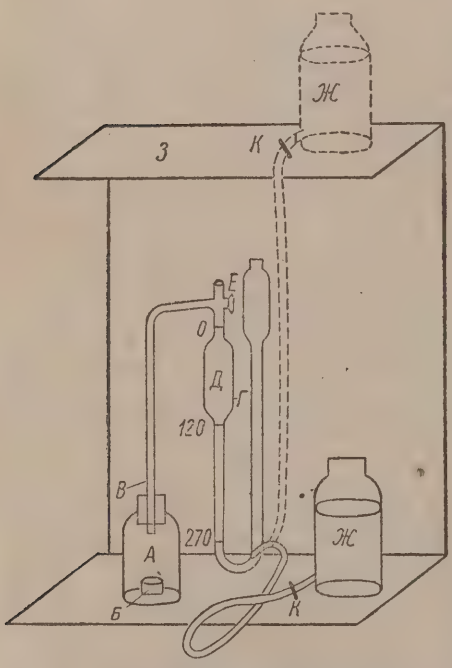


Рис. 2. Кальциметр Шейблера, упрощенный

Прибор состоит из банки *А* со впаянным в дно стаканчиком *Б*[1]. Банка *А* плотно закрывается каучуковой пробкой со вставленной в нее стеклянной трубкой *В*, соединенной посредством каучука с вертикально укрепленной U-образной бюреткой *Г*, имеющей в верхней части расширение *О* и тройниковый кран *Е*. Бюретка в нижней части соединена каучуковой трубкой с тубусом стеклянной банки *Ж*, которая может быть помещена на подставку *З*. На каучуковую трубку надевают пружинный зажим *К*. На бюретке нанесены деления: сверху — *0*, ниже расширения — 120 мл и еще ниже нанесены деления через каждые 1—2 мл до 270 мл.

Ход анализа. Наливают воды (около 0,5 л) в банку *Ж*, которую помещают на подставку *З*; после этого поворачивают тройниковый кран *Е* острым концом вверх так, чтобы бюретка *Г* была соединена и с наружным воздухом и с банкой *А*; открывают зажим *К* до тех пор, пока вода не достигнет метки *0* в бюретке *Г*; закрывают в этот момент зажим *К*; в это время давление внутри прибора равно атмосферному и вода в обоих коленах бюретки *Г* должна стоять на одном уровне.

Отвешивают на технических весах с точностью до 0,01 г навеску известняка в 1—2 г; помещают ее в банку *А*; затем наливают 20 мл разведенной соляной кислоты (1 : 3) в стаканчик *Б* (или в поставленный в банку *А* тигелек) и плотно закрывают банку *А* пробкой. После этого поворачивают тройниковый кран *Е* острым концом влево так, чтобы изолировать бюретку от наружного воздуха, сохраняя ее соединенной с банкой *А*; сильно взбалтывают рукой банку *А* так, чтобы кислота из стаканчика (тигелька) вылилась на известь в банке *А*, и наблюдают в течение 5—10 минут понижение уровня воды в бюретке *Г*. После прекращения

[1] Если банки со стаканчиком не имеется, то вместо нее может быть употреблена любая банка подходящих размеров с помещенным в нее фарфоровым тигельком.

понижения уровня воды в бюретке *Г*, опускают банку *Ж* ниже прибора и открывают зажим *К* до тех пор, пока уровни воды в правом и левом коленах бюретки не станут одинаковыми; в этот момент закрывают зажим *К*. Снова взбалтывают банку *А* и опять наблюдают понижение уровня воды в бюретке; эту операцию повторяют до тех пор, пока уровень жидкости в бюретке при взбалтывании перестанет меняться. Записывают деление бюретки (по нижнему мениску воды в ней). Наблюдают температуру и давление воздуха и находят в прилагаемой табл. 18 коэффициент, соответствующий температуре и давлению воздуха в опыте.

Таблица 18

Пересчет мл CO_2, полученных в кальциметре, в миллиграммы (цифры показывают вес одного мл CO_2 в мг)

Температура в градусах Цельсия / Показания барометра (в мм)	742	744,5	747	749	751	753,5	756	758	760	762,5	765	767	769	771
28	1,778	1,784	1,791	1,797	1,804	1,810	1,817	1,823	1,828	1,833	1,837	1,842	1,847	1,852
27	1,784	1,790	1,797	1,803	1,810	1,816	1,823	1,829	1,834	1,839	1,843	1,848	1,853	1,858
26	1,791	1,797	1,803	1,809	1,816	1,822	1,829	1,835	1,840	1,845	1,848	1,854	1,859	1,864
25	1,797	1,803	1,810	1,816	1,823	1,829	1,836	1,842	1,847	1,852	1,856	1,861	1,866	1,871
24	1,803	1,809	1,816	1,822	1,829	1,835	1,842	1,848	1,853	1,858	1,862	1,867	1,872	1,877
23	1,809	1,815	1,822	1,828	1,835	1,841	1,848	1,854	1,859	1,846	1,868	1,873	1,878	1,883
22	1,815	1,821	1,828	1,834	1,841	1,847	1,854	1,860	1,865	1,870	1,875	1,880	1,885	1,890
21	1,822	1,828	1,835	1,841	1,848	1,854	1,861	1,867	1,872	1,877	1,882	1,887	1,892	1,897
20	1,828	1,834	1,841	1,847	1,854	1,860	1,867	1,873	1,878	1,883	1,888	1,893	1,898	1,903
19	1,834	1,840	1,847	1,853	1,860	1,866	1,873	1,879	1,884	1,889	1,894	1,899	1,904	1,909
18	1,840	1,846	1,853	1,859	1,866	1,872	1,879	1,885	1,890	1,895	1,900	1,905	1,910	1,915
17	1,846	1,853	1,860	1,866	1,873	1,879	1,886	1,892	1,897	1,902	1,907	1,912	1,917	1,922
16	1,853	1,860	1,866	1,873	1,879	1,886	1,892	1,898	1,903	1,908	1,913	1,918	1,923	1,928
15	1,859	1,866	1,872	1,879	1,886	1,892	1,899	1,905	1,910	1,915	1,920	1,925	1,930	1,935
14	1,865	1,872	1,878	1,885	1,892	1,899	1,906	1,912	1,917	1,922	1,927	1,932	1,937	1,942
13	1,872	1,878	1,885	1,892	1,899	1,906	1,913	1,919	1,924	1,929	1,934	1,939	1,944	1,849
12	1,878	1,885	1,892	1,899	1,906	1,912	1,919	1,925	1,930	1,935	1,940	1,945	1,950	1,955
11	1,885	1,892	1,899	1,906	1,913	1,919	1,926	1,932	1,937	1,942	1,947	1,952	1,957	1,962
10	1,892	1,899	1,906	1,913	1,920	1,926	1,933	1,939	1,944	1,949	1,954	1,959	1,964	1,969

Окончательный отсчет на бюретке (в миллилитрах) умножают на коэффициент и делят на взятую для анализа навеску углекислой извести (в граммах), умноженную на 4,4.

Пример. Навеска извести 2 г; отсчет на бюретке 257 мл; температура 15° С; давление 758 мм.

$$\text{Процент карбонатов в анализируемой извести} = \frac{257 \times 1{,}905}{2{,}0 \times 4{,}4} = 55{,}7\%^{1}.$$

2. Определение содержания CO_2 карбонатов в известковых удобрениях методом титрования (Тредвел)

Методом титрования можно также быстро определить общее содержание карбонатов в анализируемом известняке. В этом методе о количестве CO_2 в известняке судят по расходу HCl на его растворение; эту реакцию схематически можно представить в следующем виде:

$$CaCO_3 + 2HCl \rightleftarrows CaCl_2 + CO_2 + H_2O.$$

Анализ производят следующим образом.

Техника определения. Взятую на технических весах навеску известняка в 2 г помещают в мерную колбу на 500 мл, обливают 50 мл 1,0 н. раствора титрованной HCl и разбавляют до 400 мл водой [2].

Колбу вместе с содержимым нагревают сначала на слабом огне (во избежание бурного вспенивания и выбрасывания жидкости), а затем постепенно на более сильном, доводя раствор до кипения. Слабое кипение раствора на сетке поддерживают до полного разложения известняка (прекращение выделения пузырьков CO_2, на что требуется 15—20 минут); затем колбе дают остыть, разбавляют до черты водой, взбалтывают и дают отстояться. Из отстоявшейся жидкости в колбе берут 100 мл раствора, соответствующих 10 мл или $^1/_5$ первоначально прибавленного 1,0 н. раствора HCl, и титруют 0,1 н. раствором NaOH в присутствии метил-оранжа. Количество HCl, израсходованной на разложение известняка, вычисляется на основании полученных результатов титрования с 0,1 н. NaOH.

[1] В эквивалентах $CaCO_3$.

[2] При таком разбавлении нет опасности улетучивания части титрованной соляной кислоты при дальнейшем подогревании, а потом и слабом кипячении.

По расходу миллилитров HCl на растворение известняка судят о количестве углекислоты, а значит, и карбонатов кальция (и магния) в данной навеске известняка.

Вычисления. Количество миллилитров 0,1 н. NaOH, израсходованное на титрование 100 мл раствора в описанных условиях анализа, следует вычесть из 100 и разность помножить на 1,25, что дает процент $CaCO_3$ в известняке [1], или по следующей формуле:

$$R = (100 - a) \times 1{,}25,$$

где R — процент $CaCO_3$ в известняке, a — количество миллилитров 0,1 н. NaOH, израсходованное на титрование 100 мл солянокислого фильтрата.

Предложенная формула осложняется при применении растворов HCl и NaOH не точно нормального и децинормального (т. е. слабее или крепче). Формула пересчета примет тогда следующий вид:

$$\%\ CaCO_3 = R = (100 f_1 - a f_2) \times 1{,}25,$$

где f_1 — поправка на титр 1,0 н. HCl,

f_2 — поправка на титр 0,1 н. NaOH,

a — количество миллилитров 0,1 н. NaOH, израсходованное на титрование 100 мл солянокислого фильтрата.

Для целей известкования важно знать хотя бы приблизительно количественное содержание Mg в известняке; при этом определении можно не делать полного анализа известняка, а, установив титрованием общее содержание карбонатов, дополнительно определить кальций в том же растворе; путем пересчета определяют процентное содержание карбоната кальция в породе. Зная общее процентное содержание карбонатов и содержание карбоната кальция, легко по разности вычислить количество карбоната магния в доломитизированном известняке.

Расчет общего процентного содержания карбонатов ($CaCO_3 + MgCO_3$) в анализируемом известняке по методу титрования, выраженный в эквивалентах углекислого кальция, указан выше.

Разность между процентным содержанием суммы карбонатов и процентным содержанием $CaCO_3$ соответствует количеству углекислого магния, выраженному в эквивалентах $CaCO_3$. Помножив эту величину на 0,8432, получают процентное содержание $MgCO_3$ в анализируемом известняке.

При анализе собственно известняков можно не производить двукратного осаждения кальция, что является необходимым при анализе доломитов и доломитизированных известняков, где присутствует значительное количество магния, способного адсорбироваться осадком щавелевокислого кальция.

Во избежание выпадения магния совместно с оксалатом кальция Виссман (1926) рекомендует вести анализ по Рихардсу.

Для осаждения кальция раствор нагревают на сетке до кипения, прибавляют несколько капель метил-оранжа и соляной кислоты до появления отчетливой розовой окраски. Затем добавляют горячий раствор, содержащий 0,5 г щавелевой кислоты в 10 мл 10% HCl (уд. в. 1.05); после этого раствор медленно при кипячении нейтрализуют 1% аммиаком (эта медленная нейтрализация длится около получаса). Конец нейтрализации узнается по переходу красной окраски в желтую; затем прибавляют 50 мл горячего 5% раствора $(NH_4)_2C_2O_4$, удаляют пламя и оставляют стоять 4 часа. После этого фильтруют, промывают осадок 1% раствором щавелевокислого аммония до исчезновения реакции на Cl и т. д.

3. Анализ жженой и гашеной извести

Кроме углекислой извести, при известковании почв применяется также жженая и гашеная известь (пушонка). Жженая известь, получаемая при обжиге известняков при температуре 800—900°, обладает, вследствие потери CO_2, вдвое меньшим весом. Жженая известь легко распадается в тонкий порошок при гашении, что делает очень удобным распределение гашеной извести в почве. Чем меньше содержалось в исходном известняке примесей, тем лучше гасится полученный после обжига продукт. При недостаточном обжиге известняка, когда не весь $CaCO_3$ разложился, жженая известь при гашении не распадается в порошок, а остается в виде кусочков.

Жженая известь при хранении на воздухе в кусках изменяется с поверхности, притягивая воду и CO_2; поэтому для анализа необходимо брать куски, очищенные сверху от рыхлой массы; отвешивание производят в стаканчике с притертой пробкой.

а) Определение (в жженой или гашеной извести) суммы CaO, $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$ титрованием. Жженая и гашеная известь отличаются от известняка более растворимой формой кальция. Они содержат CaO или $Ca(OH)_2$ и только незначительные количества $CaCO_3$. Общим химическим анализом устанавливается общее количество кальция (и прочих компонентов) в извести, но не определяются его формы. Для определения содержания CaO, $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$ в извести пользуются объемным методом по Тредвелу. Для этого поступают следующим образом.

Навеску извести в 10 г помещают в фарфоровую чашку, гасят окись кальция утроенным по весу количеством прокипяченной дистиллированной воды, хорошенько растирают все

[1] Вернее, процентное содержание карбонатов ($CaCO_3 + MgCO_3$) в анализируемом известняке, выраженное в эквивалентах углекислого кальция.

кусочки стеклянной палочкой с расширением на конце и при помощи воронки переносят в мерную колбу на 500 мл, ополаскивают чашку и воронку, затем доливают содержимое колбы до метки водой, свободной от углекислоты. После тщательного взбалтывания берут 50 мл мутного раствора (суспензии) в другую полулитровую колбу, добавляют прокипяченной воды до метки и оттуда берут часть раствора для титрования.

Определение титрованием суммы $CaO+Ca(OH)_2+CaCO_3$.

Техника определения. Берут 50 мл приготовленной суспензии, что соответствует 0,1 г извести, в коническую колбочку. К суспензии приливают 50 мл 0,1 н. раствора HCl и кипятят 10—15 минут. По охлаждении прибавляют 2—3 капли метил-оранжа и обратно оттитровывают избыток кислоты 0,1 н. раствором NaOH. Таким образом суммарно учитываются все формы кальция, т. е. CaO, $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$.

Расчет процентного содержания суммы щелочных форм кальция ведется, по следующей формуле (в эквивалентах CaO):

$$\frac{(a-b)\,0{,}0028}{d}\cdot 100 = 0{,}28\,\frac{a-b}{d},$$

где a — число миллилитров 0,1 н. раствора HCl, взятое для растворения вытяжки (известковое молоко);

b — число миллилитров 0,1 н. раствора NaOH, израсходованное при обратном оттитровывании вытяжки по метил-оранжу;

d — навеска в граммах, отвечающая анализируемому количеству вытяжки.

б) Определение суммы CaO и $Ca(OH)_2$ титрованием. Берут новую порцию предварительно тщательно перемешанной суспензии в 50 мл (что соответствует 0,1 г извести), прибавляют 1—2 капли фенолфталеина и титруют соляной кислотой на холоду при постоянном взбалтывании; титрованную кислоту прибавляют по каплям до обесцвечивания раствора. При титровании с фенолфталеином определяется только CaO и $Ca(OH)_2$. Расчет процентного содержания извести ведется в эквивалентах CaO.

Суммарное количество CaO и $Ca(OH)_2$ эквивалентно расходу соляной кислоты при титровании анализируемой суспензии с фенолфталеином и вычисляется по следующей формуле (в процентах CaO):

$$\%\ CaO = \frac{c \times 0{,}0028}{d}\cdot 100 = 0{,}28\,\frac{c}{d},$$

где c — расход миллилитров 0,1 н. HCl при титровании взятой суспензии с фенолфталеином;

d — навеска извести в граммах, соответствующая взятому для титрования количеству суспензии.

Количество карбонатного кальция соответствует разности между суммой всех форм кальция CaO, $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$ (см. результаты титрования с метил-оранжем) и суммой $CaO+Ca(OH)_2$ (см. результаты титрования с фенолфталеином).

Расчет количества карбонатного кальция, содержащегося в извести, производится по следующей формуле (в эквивалентах CaO): % карбонатного кальция $= 0{,}28\,\frac{a-b}{d} - 0{,}28\,\frac{c}{d} = 0{,}28\,\frac{a-b-c}{d}$,

где a — число миллилитров 0,1 н. HCl, взятое для растворения суспензии (известковое молоко);

b — число миллилитров 0,1 н. NaOH, израсходованное при обратном оттитровании суспензии по метил-оранжу (после ее растворения в 0,1 н. HCl);

c — число миллилитров 0,1 н. HCl, израсходованное при титровании суспензии по фенолфталеину;

d — навеска в граммах, соответствующая взятому для анализа количеству суспензии.

Если применяемые растворы HCl и NaOH не точно децинормальные, то величины a, b, c в вышеприведенных формулах расчета необходимо помножить на соответствующие поправки титра.

Перед взятием суспензии для анализа необходимо обратить сугубое внимание на тщательность перемешивания раствора, так как точность результата анализа сильно зависит от степени равномерности распределения взвешенного осадка извести по всему объему колбы во время взятия пипеткой отдельных частей раствора.

ЛИТЕРАТУРА

Алямовский Н. И., Влияние известкования почв на урожай и качество хлебных злаков. Известкование почв по данным полевых опытов в СССР (Сборник ВИУАА). Сельхозгиз, 1941.

Алямовский Н. И., Значение величин pH, V и содержания легко растворимых Al и Fe как диагностических признаков при определении нуждаемости почв в извести. Известкование почв по данным полевых опытов в СССР (Сборник ВИУАА), Сельхозгиз, 1941.

Алямовский Н. И. и Лерман, Актуальная и обменная кислотность почвы и отзывчивость культурных растений на известкование, «Труды ВИУАА». вып. 9, 1935.

Алямовский Н. И., Упрощенный способ определения доз извести по методу кривых титрования почвенных суспензий, «Химиз. соц. землед.», №4, 1936.

Алямовский Н. И., Комбинированный индикатор и невыцветающаяся шкала к нему, «Химиз. соц. землед.», № 1, 1939.

Аскинази Д. Л., Кислотность и емкость поглощения почв в связи с их известкованием и фосфоритованием, «Труды НИУ», № 38, 1926.
Аскинази Д. Л., Дружинин Д. В. и Ремезов Н. П., Определение потребности почв в извести, Сельхозгиз, 1931.
Власова В. М., Эффективность различных форм азотных удобрений при их длительном применении. «Химиз. соц. землед.», № 1, стр. 33—43, 1939.
Гедройц К. К., Химический анализ почв, Сельхозгиз, 1932.
Журбицкий З. О., Эффективность известкования в овощеводстве. Известкование почв по данным полевых опытов в СССР. (Сборник ВИУАА), Сельхозгиз, 1941.
Известкование почв по данным полевых опытов в СССР (ВИУАА), ОГИЗ—Сельхозгиз, Москва, 1941.
Кедров-Зихман О. К., Ярусов С. С. и др., Отзывчивость с.-х. растений на известкование в связи с почвенной кислотностью и степенью насыщенности почв основаниями. Труды ВИУАА, вып. 6, 1934.
Кедров-Зихман О. К. и Кедрова-Зихман О. Э., Влияние поглощенных катионов и углекислых солей на урожай сельскохозяйственных растений и химический состав почвенного раствора. Минск, 1939. «Труды Белорусской Акад. Наук», 1939.
Корнилов М. Ф., Известкование почв Ленинградской области. «Труды ЛОВИУА», вып. 52, 1937.
Мещеряков А. М., Опыты по изучению влияния алюминия на рост растений. «Химиз. соц. землед.», № 9, 1937.
Парамонова В. И. Определение кислотности почв по методу Труога. Бюл. Отд. Земл. ШОА. Ленинград. 1929.
Нейве А. В., Известкование под лен по данным полевых опытов (Сборник ВИУАА), Сельхозгиз, 1941.
Нейве Я. В., Методика определения подвижного алюминия в почвах льноводных районов, «Химиз. соц. землед.», № 12, 1936.
Ремезов Н. П., Определение поглощенного водородного иона, Почва и удобрение, «Труды НИУ», вып. 77, стр. 80, 1930.
Сергиевский С., «О влиянии извести на плодородие чернозема». «Удобрение и урожай», № 6, 1931.
Соколов А. В., Определение в почве подвижного алюминия, «Химиз. соц. землед.», № 7, 1939.
Тредвел Ф., Курс аналитической химии, Объемный анализ, 1931.
Указания по определению нуждаемости почв в известковании (инструктивный материал ВИУАА).
Филиппеня В. М., К методике определения норм извести при известковании, «Удобрение и урожай», № 7—8, 1930.
Церлинг В. В., Известкование под кормовые травы. Известкование почв по данным полевых опытов (Сборник ВИУАА), Сельхозгиз, 1941.
Ярусов С., С., Известь как фон для минеральных удобрений. Известкование почв по данным полевых опытов (Сборник ВИУАА), Сельхозгиз, 1941.
Ярусов С. С., Влияние форм минеральных удобрений на рост и развитие льна на известкованной почве, «Химиз. соц. землед.», № 1, 1940.
Ярусов С. С., Упрощенный способ дозировки извести по гидролитической кислотности почвы, «Удобрение и урожай», № 7—8, 1930.
Bray R. H. a. Turk E. E., Field method for lime requirement of soils, «Soil sci.», v. 32, No. 5, pp. 329—341, 1931.
Daikahura, «Bull. of the Imp. Centr. Agr. Exp. St. Japan». vol. II, I, p. 32, 1914 (описан по Kappen. 1927).
Emerson P., Soil characteristics, p. 88, London — New York, 1925.
Jensen T., Ueber die Bestimmung der Pufferwirkung des Bodens, «Intern. Mitt. d. Bodenk.», Bd. XIV, H. 1/2, S. 112, 1924.
Kappen H., Die Methoden zur Bestimmung der hydrolytischen Azidität und der Austauschazidität. Verhandl. d. zweiten Kom. d. Intern. Bodenk. Gesellschaft, T. B., S. 179, 200, 221, 1927.
Kappen-Hillkowitz, Absorptionserscheinungen bei sauren Böden. «Zschr. Pflanzenern., Düng. u. Bodenk.», A, II, 1928.
Lemmermann O. u. Fresenius L., Untersuchungen über das Kalkbedürfnis der Böden durch Laboratoriumsmethoden und Düngungsversuche. II Beihefte zur «Zschr. für Pflanzenern., Düng. u. Bodenk.», 1933.
Michaelis L., Hydrogen-ion concentration, London, 1936.
Popp M. und Contzen J., Die Untersuchung und Beurteilung der Kalkdüngemittel, «Die landw. Vers. — St.», Bd. 113, H. 5/6, 1932.
Wiessmann H., Agrikulturchemisches Praktikum, Berlin, 1926.

Д. Л. АСКИНАЗИ, А. В. СОКОЛОВ и И. П. СЕРДОБОЛЬСКИЙ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ В ПОЧВЕ ФОСФОРА В УСВОЯЕМОЙ ДЛЯ РАСТЕНИЙ ФОРМЕ

I. ВВЕДЕНИЕ

Для оценки условий фосфорного питания растений предложено много различных способов. Уже это одно изобилие предложенных методов определения усвояемой P_2O_5 в почве говорит о том, что вопрос все еще находится в стадии изучения и далек еще от той степени ясности, которая необходима для вопроса, имеющего такое громадное практическое значение.

Прежде всего следует отметить, что мы до сих пор плохо знаем, какие фосфорсодержащие минералы имеются в почве. Минералогически фосфаты почвы изучены весьма слабо; имеется только самое общее представление о том, в форме каких соединений P_2O_5 находится в почве. Можно предполагать, что в почвах имеются самые разнообразные фосфорные минералы и другие соединения, в том числе: апатит, фосфаты полуторных окислов, органические фосфаты, кальциевые фосфаты и различные сложные соединения, возникшие в результате адсорбции P_2O_5 почвенными коллоидами. Несомненно также, что в различных типах почв преобладают различные группы фосфорных минералов. В почвах, содержащих мало гумуса и дающих кислую реакцию, должны быть широко представлены фосфаты полуторных окислов, главным образом основные соли железа и алюминия, а также соединения P_2O_5 с коллоидами, содержащими много железа и алюминия. Эти формы фосфатов отличаются незначительной усвояемостью.

Растворимые фосфаты удобрений после внесения их в кислую почву быстро «ретроградируют» в указанные выше соединения.

В почвах, насыщенных основаниями, в нейтральных почвах, имеется довольно много вторичных кальциевых фосфатов, которые значительно более усвояемы, чем основные фосфаты железа и алюминия. В нейтральных почвах при внесении в них фосфорных удобрений образуются в заметных количествах осажденные кальциевые фосфаты. Известкование кислых почв приводит к уменьшению в почве фосфатов полуторных окислов и к увеличению количества кальциевых фосфатов. Количество в почве органических фосфатов зависит от содержания в них гумуса. Среди органических фосфатов преобладают нуклеиновые кислоты, но имеются и небольшие количества фитина и фосфатидов.

Усвояемость органических фосфатов невелика, так как нуклеиновые кислоты являются довольно устойчивыми соединениями.

Если бы можно было точно установить, какие именно соединения фосфора находятся в почвах различных типов, то это в значительной мере способствовало бы нашему познанию степени доступности для растений фосфатов почвы. Зная, какие фосфаты и в каком количестве имеются в почве, можно было бы подсчитать запас усвояемых фосфатов в почве при взятии почвенного образца для анализа.

Такой подсчет предусматривает, однако, что усвояемость отдельных форм фосфатов уже установлена, что является далеко не простым и легким делом. Усвояемость того или иного фосфорного минерала зависит от условий питания растений, от реакции почвенного раствора, от наличия в нем различных катионов и анионов, а также от вида растения, так как корни различных растений имеют неодинаковую усвояющую способность. Поэтому, даже точно зная, в форме каких соединений содержится в почве фосфор, все же будет довольно сложным установить степень его доступности для растений. Но вопрос становится еще более сложным, если учесть, что химический анализ почвы дает только представле-

ние о содержании в почве усвояемых фосфатов во время взятия образца почвы, питание же растений — это процесс длительный. Чтобы установить условия питания растений, надо знать не только, сколько в данный момент содержится усвояемой фосфорной кислоты в почве, но и сколько P_2O_5 может перейти в усвояемую форму в течение вегетационного периода.

В этой главе приведены различные способы подхода к решению вопроса о количестве в почве усвояемой P_2O_5. Многие из них уже широко и успешно применяются для удовлетворения практических запросов сельского хозяйства. Но ни один из предложенных методов еще не может считаться совершенным, даже лучшие из них дают лишь весьма условные показания.

Методика определения P_2O_5 в почве и в различных объектах в настоящее время хорошо разработана. Имеются точные методы весового, объемного, колориметрического и нефелометрического определения P_2O_5. Валовое содержание в почве P_2O_5 не является, конечно, прямым показателем содержания в почве усвояемой P_2O_5. Но это определение часто производится для учета общего запаса фосфора в почве. Во многих почвах содержание валовой P_2O_5 настолько не велико, что запаса общего фосфора в пахотном слое может хватить только на несколько десятков лет; например, при содержании P_2O_5 в песчаной почве около 0,02%, или 600 кг P_2O_5 на 1 га, его, при выносе с урожаем 30—40 кг P_2O_5 ежегодно, может хватить всего только на 20 лет. Следовательно, нельзя говорить, что содержащийся в почвах фосфор мог бы обеспечить урожаи на многие годы. Определение общего фосфора даст представление о тех резервах P_2O_5 в почве, которые могут быть постепенно мобилизованы. Соотношения между количеством имеющегося в почве общего фосфора и подвижного устанавливают в некоторых методах определения усвояемости почвенных фосфатов (метод Леммерманна). Необходимо знать количество общей P_2O_5 в почве и при изучении распределения фосфора почвы между различными его механическими фракциями. Определение общего фосфора необходимо для установления баланса фосфора в почве в различных длительных опытах с удобрениями, при изучении генезиса почвы и вообще при разработке вопросов, связанных с изменениями почвы, которые могут иметь место в течение ряда лет.

Для определения количества усвояемых фосфатов предложено много различных методов. Эти методы можно разбить на несколько групп. В большинстве методов для суждения о количестве усвояемой P_2O_5 в почве используют данные вытяжек из почвы, произведенных с помощью либо слабого раствора сильных кислот, либо раствора слабых органических кислот или с помощью какого-либо другого растворителя (вода, щелочные вытяжки). Некоторые из этих методов, например метод Брея или метод Торнтона, позволяют производить определение в полевых условиях. Последнее стало возможным с тех пор, как Дениже был разработан метод определения P_2O_5 по голубой окраске, образующейся при добавлении восстановителя к раствору молибденовокислого аммония и неорганического фосфата. В полевых методах, применяемых в полевых условиях, небольшое количество почвы помещают в пробирку, добавляют раствор молибденовокислого аммония к кислоте, встряхивают, затем при помощи оловянной палочки по Брею или внесением хлористого олова восстанавливают молибденовую кислоту в окись молибдена, дающую с фосфорной кислотой голубое окрашивание. Несмотря на малую точность подобных определений, они дают нужную для производства относительную характеристику богатства почвы P_2O_5 (много, достаточно, мало, очень мало) и, несомненно, заслуживают самого широкого распространения. К сожалению, в СССР они до сих пор практически почти не используются.

Вторую группу методов составляют простые лабораторные методы как, например методы Кирсанова, Аррениуса, Труога и др. Эти методы отличаются от полевых методов более точным определением количества P_2O_5, переходящего в вытяжку. Содержание P_2O_5 здесь выражается уже в миллиграммах P_2O_5 на 100 г почвы. Эти методы получили у нас большое распространение и широко используются с практическими целями.

Недостатком многих кислотных методов является несоблюдение в них одинакового pH при извлечении P_2O_5 из разных почв. В различных почвах имеется неоди-

наковое количество оснований, которые изменяют исходное pH растворов. Для сохранения стабильного и одинакового pH для всех почв, во время экстракции из них усвояемой P_2O_5 было предложено много различных способов. Основным способом, получившим в настоящее время общее признание и используемым в большинстве новых методов, является применение буферных растворов и малых навесок почвы. Применение буферных растворов имеет место в методах Труога, Эгнера, Моргана и др. Несомненно, что применение буферных растворов представляет известный прогресс в области определения подвижной P_2O_5, обеспечивая бо́льшую сравнимость получаемых данных.

Вторым шагом вперед в уточнении нашего представления о количестве в почве доступной растениям P_2O_5, несомненно, является учет P_2O_5, экстрагируемой при различных концентрациях кислоты. Наиболее интересным в этом отношении является получение кривой растворимости P_2O_5 при различных pH вытяжки, предложенное Е. В. Бобко. При наличии кривой растворимости P_2O_5 легче судить о количестве в почве усвояемой P_2O_5, чем по отсчету, сделанному только для одного pH. Труог с этой же целью предлагает производить определение P_2O_5 при нескольких навесках почвы. Если при уменьшении навески почвы происходит и соответствующее уменьшение количества P_2O_5, переходящей в вытяжку, то в почве́ запасы усвояемой P_2O_5 невелики. Этот прием изменения соотношения между навеской почвы и растворителем применен Гиббардом для водных вытяжек. С аналогичной целью — оценки запаса в почве воднорастворимой P_2O_5 — Врангель предложила последовательные водные вытяжки. Но все эти приемы увеличения наших сведений о почвенных фосфатах дают, конечно, меньше данных, чем фракционный анализ форм фосфора в почве. В этой главе приводится несколько методов, позволяющих разделить фосфор почвы на основные фракции: вторичных кальциевых фосфатов, фосфатов полуторных окислов, органических фосфатов и первичных фосфатов (апатитов). Все эти методы условны. Среди них можно рекомендовать метод Дена как сравнительно легко выполнимый. При углубленных исследовательских работах заслуживает также внимания схема фракционного анализа, предложенная Ф. В. Чириковым (табл. 1).

Таблица 1

Формы фосфатов в почве (по Ф. В. Чирикову)

Группы по растворимости в растворах	Входящие в группу фосфаты
I группа: фосфаты, растворимые в 0,07 н. растворе CO_2 в воде	Все фосфаты щелочей, кислые фосфаты Ca, Mg: $CaHPO_4$, $MgHPO_4$, $Mg_3(PO_4)_2$; $\frac{1}{x}Ca_3(PO_4)_2$
II группа: фосфаты, растворимые в 0,5 н. CH_3COOH	$Ca_3(PO_4)_2$; $\frac{1}{y}CaX_2 \cdot 3Ca_3(PO_4)_2$ (фосфорит, апатит); $\frac{1}{z}AlPO_4$; соли спирто- и сахаро-фосфорных кислот
III группа: фосфаты, растворимые в 0,5 н. HCl	$CaX_2 \cdot 3Ca_3(PO_4)_2$; $AlPO_4$; $FePO_4$; часть более основных фосфатов железа и фитин
IV группа: фосфаты, растворимые в 0,2 н. NaOH	Нуклеины, нуклеопротеины и им подобные соединения гуминовой кислоты
V группа: фосфаты, не растворимые в указанных выше растворителях	Фосфаты титана, фосфаты невыветрившихся минералов материнской породы

Конечно, определение форм фосфатов нельзя производить с практическими целями в массовом масштабе. Эти определения производятся для характеристики особенностей почвенных разностей, имеющихся в хозяйстве. Массовые определения доступных форм фосфора следует производить более простыми методами.

Особое направление в изучении содержания в почве усвояемой P_2O_5 представляют методы, в которых учитывается способность почвы фиксировать P_2O_5. Как известно, почвы обладают способностью переводить растворимые фосфаты в нерастворимые. Эта способность почв поглощать P_2O_5 не одинакова у различных почв; например, при внесении удобрений в такую почву, как краснозем, значительная часть растворимых фосфатов быстро переходит в неусвояемые для расте-

ний формы. Наоборот, на черноземах фосфорные удобрения, хотя и становятся нерастворимыми в воде, но сохраняют усвояемость для растений. Демолон предложил устанавливать ту концентрацию P_2O_5 в растворе 1% уксусной кислоты, при которой почва не отдает в раствор и не поглощает из него P_2O_5. Эту концентрацию Демолон назвал «критической концентрацией равновесия»; она характеризует как бы степень насыщенности почвы фосфорной кислотой.

Необходимость учета степени насыщенности почв P_2O_5 получила отражение и в методах Гиббарда, Берда и Мерфи. При внесении в почвы одинакового количества растворимых фосфатов, но при разных емкостях поглощения почвой P_2O_5 растениям удастся извлечь из почвы различные количества фосфатов. Чем больше P_2O_5 способна поглотить почва, тем ниже «критическая концентрация равновесия» P_2O_5 и тем меньше усваивается P_2O_5 из почвы. Таким образом, определение поглотительной способности почвы в отношении P_2O_5 является весьма ценным дополнением при изучении запасов усвояемой P_2O_5 в почве, но, конечно, оно не может заменить ни определения количеств P_2O_5, переходящих в вытяжки из почвы, ни фракционного анализа форм фосфатов в почве.

Приведенными путями анализа не исчерпывается характеристика фосфатного режима почвы. Одних анализов форм фосфатов в почве, степени поглощения почвой P_2O_5, содержания P_2O_5 в различных вытяжках еще недостаточно для того, чтобы полностью характеризовать режим фосфатного питания растений. Для последнего необходимо учитывать целый ряд сопутствующих моментов. Приходится принимать во внимание вынос P_2O_5 урожаями различных растений и неодинаковую способность их корней усваивать питательные вещества почвы и удобрений. Необходимо принимать во внимание и различные свойства почвы; например, в одном из современных методов определения доступной растениям P_2O_5 в почве (в методе Эгнера) приходится дополнительно определять pH, потерю от прокаливания и гигроскопичность почвы; только после этих определений можно дать правильное толкование результатов анализа почвенной вытяжки по Эгнеру. К числу таких дополнительных анализов относится также определение водорастворимой кремнекислоты по Немецу и определение количества почвенных коллоидов по Тамму и Гаардеру.

Несомненно, что методы определения количества P_2O_5 в почве должны быть приспособлены как к почвенным условиям, так и к особенностям возделываемых растений. Необходимо провести районирование применения различных методов; над этим работают различные сельскохозяйственные институты и опытные станции. Однако в данной главе руководства, к сожалению, еще нельзя отразить эту работу, так как она далеко еще не закончена.

Учитывая, однако, специфические особенности карбонатных почв, можно было методы, относящиеся к ним, выделить в особый раздел.

Некоторые методы определения усвояемой P_2O_5 как, например, метод электродиализа, описываются в томе данного руководства, посвященном физико-химическим методам анализа; поэтому в данной главе они отсутствуют.

II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ P_2O_5

Лучшим методом определения фосфорной кислоты, дающим наиболее точные результаты, в настоящее время считается метод двойного осаждения Войя. Большое распространение имеют более быстрые, но менее точные методы — весовые Лоренца и Бетхер-Вагнера, объемные Памбертона, Ниссенса и Шеффера, колориметрические и нефелометрические. Эти методы, хотя и дают менее точные результаты, чем метод Войя, но в большинстве случаев вполне пригодны.

1. Метод двойного осаждения по Войю

Реактивы

1) *Молибденовокислый аммоний.* 120 г продажной соли растворяют в 4 л воды. 1 мл этого 3% раствора осаждает 1 мг P_2O_5.

2) *Азотнокислый аммоний.* 340 г соли растворяют в 1 л воды.

3) *Азотная кислота уд. в.* 1,153, содержащая 25% HNO_3.

4) *Промывная жидкость*. 200 г азотнокислого аммония и 160 мл азотной кислоты уд. в. 1,153 растворяют в 4 л воды.

5) *Магнезиальная смесь кислая*, по Шмидту. 55 г хлористого магния ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) и 105 г хлористого аммония растворяют в воде, подкисляют несколькими каплями крепкой соляной кислоты и доводят объем до 1 л. Полученный раствор хорошо взбалтывают и фильтруют.

Производство определения. Перед определением следует удалить из анализируемого раствора кремнекислоту и соляную кислоту, которые мешают осаждению. Для удаления соляной кислоты достаточно выпарить вытяжку на водяной бане, затем сухой остаток растворить в азотной кислоте. Если имеется кремнекислота, то раствор выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане досуха, смачивают 1—2 мл крепкой азотной кислоты и вновь выпаривают досуха. Обработку азотной кислотой повторяют еще раз. Сухой остаток просушивают в термостате в течение 1 часа при температуре 125—130°. Растворяют осадок добавлением 5—10 мл крепкой азотной кислоты и горячей воды. Отфильтровывают в стакан для осаждения и нейтрализуют аммиаком.

К нейтрализованному раствору добавляют 10—20 мл азотной кислоты уд. в. 1,153 и 30 мл раствора азотнокислого аммония и нагревают до кипения. Раствор молибденовокислого аммония, взятый в небольшом избытке, тоже нагревают до кипения и вливают в анализируемый раствор тонкой струей при помешивании последнего вращением стакана. Полнота осаждения наступает через 15 минут. Сливают жидкость через плотный фильтр, по возможности оставляя осадок в стакане. Промывают осадок в стакане однократной декантацией 50 мл промывной жидкости. Осадок на фильтре и в стакане растворяют в 10—15 мл 8% аммиака, прибавляют 20 мл раствора азотнокислого аммония и 1 мл молибдата аммония. Полученный раствор нагревают до кипения и, при постоянном помешивании, прибавляют постепенно 20 мл горячей азотной кислоты. Выпадает осадок, его отфильтровывают, промывают 50 мл горячей промывной жидкости. Осадок растворяют в 2,5% растворе аммиака. К аммиачному раствору добавляют по каплям крепкой HCl, пока образующийся желтый осадок не станет медленно растворяться; после этого осаждают P_2O_5 магнезиальной смесью.

К раствору приливают 20—25 мл магнезиальной смеси, нагревают до кипения и, при постоянном помешивании, добавляют из бюретки 2,5% раствора аммиака до появления розовой окраски от фенолфталеина. После охлаждения к раствору добавляют 25 мл 25% аммиака (уд. в. 0,91) и оставляют на 10 минут. Осадок отфильтровывают через беззольный фильтр и промывают не более 100 мл 2,5% раствора аммиака.

Фильтр с осадком помещают в тигель, осторожно подсушивают, медленно озоляют и прокаливают до постоянного веса. По охлаждении в эксикаторе взвешивают. Содержание фосфорной кислоты (P_2O_5) в прокаленном осадке ($Mg_2P_2O_7$) равно 63,79%. Метод дает хорошие результаты при содержании в анализируемом растворе не менее 10 мг P_2O_5.

2. Метод Лоренца

При работе по методу Лоренца не происходит удаления кремнекислоты, так как она удерживается в растворе, благодаря присутствию в ней свободной серной кислоты. Небольшие количества соляной кислоты тоже не мешают осаждению, но избыток соляной кислоты должен быть удален выпариванием анализируемого раствора, как это указано при изложении метода Войя. Метод Лоренца менее точен, чем метод Войя, но позволяет определять меньшие количества P_2O_5, так как переводный коэффициент веса окончательного осадка желтой соли на P_2O_5 равен 0,03295, тогда как для метода Войя он равен 0,6379.

Реактивы

1) *Сульфат-молибденовая жидкость*. 100 г сернокислого аммония в мерной колбе на 1 л растворяют в 900 мл азотной кислоты уд. в. 1,36 и доводят той же кислотой до метки. Растворяют в фарфоровой чашке при нагревании 300 г молиб-

деповокислого аммония в 700 мл воды; по охлаждении раствор переносят в мерную колбу на 1 л и доводят водой до метки. Вливают, при помешивании, тонкой струей раствор молибдата в раствор сульфата. Через 48 часов отфильтровывают через плотный фильтр. Сохраняют в склянке из желтого стекла в темноте, в прохладном месте.

2) *Азотная кислота*, содержащая серную. 30 мл серной кислоты уд. в. 1,84 приливают к 1 л азотной кислоты уд. в. 1,20, получаемой разбавлением 424 мл крепкой азотной кислоты до 1 л.

3) *Азотнокислый аммоний*. 20 г азотнокислого аммония растворяют в воде, доводят объем до 1 л и подкисляют раствор несколькими каплями азотной кислоты.

4) *Этиловый спирт*. 90—95% (объемных). Спирт не должен после испарения оставлять остатка и иметь щелочную реакцию.

5) *Эфир*. Не должен после испарения оставлять осадка, не должен иметь щелочной реакции и содержать воды или спирта. 150 мл эфира должны при 15° растворять без всякой мути 1 мл воды.

6) *Ацетон*. Должен иметь нейтральную реакцию, не содержать альдегида, перегоняться при 60° и давать с равным объемом воды прозрачный раствор.

Производство определения. Объем анализируемого раствора должен быть около 20 мл; поэтому, если P_2O_5 содержится в вытяжке мало, она упаривается. Содержание P_2O_5 в анализируемом растворе может быть от 1 до 20 мг. К 20 мл вытяжки добавляют 30 мл смеси азотной кислоты с серной, нагревают на сетке до появления первых пузырьков, снимают с огня, взбалтывают, чтобы стенки стакана не были перегреты; затем добавляют 25 мл сульфат-молибденового реактива, выливая их в середину раствора; закрывают часовым стеклом и оставляют стоять; через несколько минут, когда выпадает главная масса осадка, взбалтывают жидкость и оставляют стоять 15—18 часов. Если раствор над осадком стал совершенно прозрачным, то можно отфильтровывать и раньше (часа через 2—3). После этого фильтруют раствор с отсасыванием через тигель Нуча № 3 или 4 или через тигель Гуча с асбестом.

Осадок полностью переносится во взвешенный тигель, смывая его 2% раствором азотнокислого аммония, и затем промывается им 3—4 раза. После этого промывают осадок спиртом, наполняя им один раз тигель до краев и два раза до половины. Затем также промывают эфиром, не давая ему высохнуть. Промывание спиртом и эфиром можно заменить двукратным промыванием ацетоном.

Промытые осадки в тигле ставят на 1 час в термостат при 45—50°, охлаждают в эксикаторе (без $CaCl_2$ или H_2SO_4) и взвешивают.

Осадки в тигле для нового определения растворяют 5% раствором аммиака, затем горячей водой и высушивают при 110° до постоянного веса.

3. Объемный метод Лоренца-Шеффера

Фосфорную кислоту осаждают по Лоренцу, но взвешивание заменяют титрованием осадка в присутствии формалина.

Метод менее точен, чем метод Лоренца; преимуществом его является отсутствие надобности в промывании осадков ацетоном и возможность фильтровать осадок через обычный плотный беззольный бумажный фильтр.

Реактивы

1) *Сульфат-молибденовая жидкость*, по Лоренцу.

2) *Азотная кислота, содержащая серную*, по Лоренцу.

3) *1% раствор сульфата натрия* ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) строго нейтральной реакции готовится на дистиллированной воде, прокипяченой до удаления CO_2.

4) *40% раствор формалина*, в который добавлен фенолфталеин (1 часть на 1500 частей формалина). Раствор доводится 0,1 н. NaOH до слаборозовой окраски.

Производство определения. P_2O_5 осаждается по Лоренцу. Осадок переносят на фильтр (диаметром 9 см) раствором сульфата натрия и промывают на фильтре несколько раз, пока вытекающая жидкость не станет ней-

тральной. Чтобы установить это, можно произвести пробу на лакмус или, отфильтровав 25 мл жидкости, добавить в нее 1 каплю фенолфталеина и 1 каплю 0,1 н. NaOH, — в конце промывания раствор должен иметь яркокрасную окраску. На промывание идет около 200 мл раствора сульфата натрия. Большое количество промывных вод ведет к потерям осадка.

Отмытый осадок с фильтром помещают в эрленмейеровскую колбу на 200—250 мл. Приливают в колбу точно отмеренное количество титрованного раствора 0,1 н. NaOH (25—50 мл). Закрывают колбу пробкой и растворяют осадок, взбалтывая колбу. Осадок должен полностью раствориться в щелочи; если этого не произошло, добавляют новую порцию титрованной щелочи. После растворения осадка оставляют раствор стоять 3—5 минут. Колба все время должна быть закрыта пробкой во избежание поглощения CO_2 из воздуха.

Затем приливают формалин из расчета 2,5 мл на 50 мл 0,1 н. NaOH. Избыток щелочи оттитровывается 0,1 н. HCl. По разности узнают количество 0,1 н. NaOH, пошедшее на растворение осадка. 1 мл 0,1 н. NaOH соответствует 0,2537 мг P_2O_5. Удовлетворительные результаты метод дает при содержании в растворе не менее 2 мг P_2O_5.

При содержании в анализируемом растворе 2—4 мг P_2O_5 на растворение осадка берут 25 мл 0,1 н. NaOH и при титровании добавляют 1,3 мл формалина.

4. Колориметрический метод определения P_2O_5 по Денижe

В 1920 г. одновременно во Франции Денижe и в США Беллом и Дуази было предложено использовать для определения фосфора голубую окраску, образующуюся при добавлении восстановителя к раствору молибденовокислого аммония и неорганического фосфата. При восстановлении молибденовая кислота переходит в окрашенный в голубой цвет окисел молибдена (молибденовая синь). В сильно кислом растворе окисел молибдена образует с фосфорной кислотой яркоголубое соединение, становясь при этом сам бесцветным.

Метод Денижe получил громадное распространение в работах по вопросам почвоведения и агрохимии. В настоящее время имеется много его вариантов; к числу наиболее изученных вариантов относятся: вариант Шмука, проверенный Розановым, и весьма близкий к нему вариант Уоррена, проверенный Тишером.

Здесь приводится изложение только первого варианта как более распространенного в СССР. Кроме указанных вариантов, имеется много других, но все они более сложны. Варианты Шмука и Уоррена ближе к оригинальному методу Денижe, требуют наименьшего расходования реактивов, а достоверность их подтверждена массовыми анализами. Кроме того, для них установлено влияние примесей на точность определения P_2O_5.

Реактивы

1) *Стандартный раствор фосфата.* 1,9167 г химически чистой KH_2PO_4[1] растворяют водой в литровой колбе и доводят объем раствора до метки. Этот раствор содержит 1 г P_2O_5 на литр. 100 мл этого исходного раствора переносят пипеткой в литровую колбу и доводят водой до метки. 20 мл этого второго запасного раствора переносят пипеткой в литровую колбу и раствор доводят водой до метки. Этот последний раствор, являющийся образцовым рабочим раствором, содержит 2 мг P_2O_5 на 1 л, или 0,05 мг P_2O_5 в 25 мл раствора. В качестве антисептика к растворам прибавляют по 1 мл толуола.

2) *Молибденовый реактив.* 10 г химически чистого, невыветрившегося молибденовокислого аммония растворяют в мерной колбе на 100 мл, доводят водой до метки и смешивают с 300 мл 50% раствора H_2SO_4. Последний приготовляют разбавлением 284 мл H_2SO_4 уд. в. 1,84 до 1 л.

3) *Хлористое олово.* Реактив приготовляется в день производства определений. 0,1 г металлического олова помещают в пробирку, добавляют 2 мл химически чистой HCl (уд. в. 1,19) и 1—2 капли 4% раствора $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Растворение

[1] Способ очистки соли см. на стр. 47.

олова производится на кипящей водяной бане. После растворения олова объем жидкости доводят водой до 10 мл. Для приготовления раствора хлористого олова желательно иметь пробирку с двумя метками — на 2 мл и на 10 мл.

При производстве анализа определенное количество миллилитров образцового или испытуемого раствора помещают в мерную колбу на 100 или на 50 мл. Добавляют столько воды, чтобы общее содержание жидкости составляло около трех четвертей объема колбы. Добавляют из бюретки молибденового реактива по 2 мл в колбы на 100 мл или по 1 мл в колбы на 50 мл, соответственно, по 6 или по 3 капли раствора хлористого олова. Взбалтывают. Дают постоять 15 минут и производят отсчеты, которые должны быть закончены не позднее как через 1 час.

При точных работах следует приступать к определению P_2O_5 точно через 30 минут после добавления хлористого олова и стремиться по возможности быстрее окончить просмотр, так как с течением времени вредное действие различных примесей увеличивается.

При работе по методу Дениже необходимо применять следующие приемы, чтобы иметь точные отсчеты. Перед добавлением раствора молибденовокислого аммония испытуемый раствор, если он сильно кислый, должен быть нейтрализован по фенолфталеину прибавлением по каплям 10% раствора NaOH до появления от последней капли красной окраски, после чего избыток щелочи устраняют добавлением по каплям слабого раствора H_2SO_4 до исчезновения окраски от 1 капли. Если при добавлении NaOH вышел осадок, он должен быть полностью растворен. Добавление раствора молибденовокислого аммония производят из бюретки, при чем ни одна капля раствора не должна упасть на стенки колбы. Лучше после добавления молибденового раствора добавить немного воды, обмывая ею стенки колбы.

Колбы слегка встряхивают, чтобы размешать растворы, после чего добавляют из бюретки по каплям раствор хлористого олова (капли его тоже должны попадать прямо в раствор, а не стекать по стенкам колбы). Удобнее сначала добавлять во все колбы молибденовый раствор, а затем во все колбы хлористое олово. Мерные колбы следует мыть горячей водой и от времени до времени крепкой щелочью. Призмы колориметра и стаканчики тоже надо промывать раствором щелочи, чтобы на них не оставалось голубого налета. При колориметрировании наиболее удобна следующая концентрация образцового раствора: 0,03—0,06 мг P_2O_5 в 100 мл. Описанным методом можно определять фосфорную кислоту в пределах от 0,01 до 0,15 мг P_2O_5 на 100 мл раствора. Окраску испытуемого раствора сравнивают с окраской образцового, который не больше чем в два раза слабее или крепче испытуемого. Приготовляют всегда два образцовых раствора, которые для контроля работы сравнивают перед началом и в конце колориметрирования. Во время колориметрирования колориметр должен стоять в светлом месте против окна, но не на прямом солнечном свете. Перед колориметром нельзя ставить какие-либо предметы во избежание неравномерного освещения; лучше колориметр ставить на лист белой бумаги.

Сравнение окрасок по Н. Е. Пестову рекомендуется производить следующим образом. В левый стакан колориметра наливают образцовый раствор, в правый — испытуемый. Первый устанавливают на высоте 40 мм. Смотря в окуляр колориметра, производят первый отсчет. Но этот отсчет недостаточно точен, поэтому снова смотрят в окуляр в течение 3—5 секунд и устанавливают неточность первого определения. Если, например, левое поле кажется темнее правого, то столб жидкости испытуемого раствора высок, тогда его уменьшают на несколько десятых деления и смотрят снова. Это повторяют, пока в колориметре левое поле не будет казаться светлее правого. Записывают отсчет и повторяют определение, идя в обратном направлении — от меньшего отсчета и к большему. Если изменять высоту столба жидкости, все время наблюдая в окуляр колориметра, то это вызовет утомление глаз.

При работе по методу Дениже в вытяжках из почвы не должно содержаться мышьяка, так как мышьяковая кислота дает с окислом молибдена соединение такого же цвета, что и соединение его с фосфорной кислотой. Соединения мышьяка могут быть в почве в результате применения инсектисидов. Кремнекислота тоже мо-

жет давать голубую окраску. В количестве до 40 мг на 100 мл раствора присутствие ее не является существенным. Содержание уксусной кислоты может достигать 250 мг, а сахаров — до 100 мг на 100 мл раствора. Наиболее существенным является вредное действие примеси железа: его не должно содержаться больше, чем P_2O_5 в растворе.

Если содержание железа меньше чем 0,03 мг в 100 мл раствора, то для устранения его вредного действия достаточно по Тишеру добавить 1—2 мл 0,01 н. раствора KCN; если содержание железа велико, то его осаждают оксином по Эйзенбергеру и Пржибильскому (Eisenberger und Przybylski) или роданистым калием по Уоррену и Пэг (Warren and Pugh). Чэпман (Chapman) рекомендует для устранения вредного действия окисного железа перевод его в закисное и после добавления сульфат-молибденового раствора немедленно прилить хлористое олово.

Для устранения вредного действия кремнекислоты он рекомендует производить вливание испытуемого раствора в сульфат-молибденовый раствор, а не наоборот, как это обычно делается во избежание образования в особенности при нейтральной реакции раствора силико-молибдата, не исчезающего при дальнейшем подкислении. Силико-молибдат дает синюю окраску при добавке восстановителя, как и фосфо-молибдат, но все эти способы еще недостаточно проверены.

В настоящее время для определения общего фосфора в почве можно рекомендовать только макрометоды или нефелометрический метод Лебедянцева.

5. Нефелометрический метод определения P_2O_5 А. Н. Лебедянцева

В нефелометрическом методе А. Н. Лебедянцев использовал реакцию осаждения алкалоидов фосфорно-молибденовой кислотой. При наличии в растворе молибденовой кислоты, фосфорной кислоты и алкалоида количество осадка определяется содержанием того из этих трех соединений, которое находится в минимуме. При наличии в избытке молибдена и алкалоида количество осадка, образующего муть, зависит от содержания в растворе P_2O_5. Для количественного осаждения алкалоида фосфорно-молибденовой кислотой необходимо наличие сильно кислой реакции раствора, которая создается азотной кислотой. Реакция осаждения алкалоидов фосфорно-молибденовой кислотой для нефелометрического определения P_2O_5 была впервые использована Пуже и Шушак (1909). Далее метод последних был видоизменен Кобером и Эгерером. В 1922 г. А. Н. Лебедянцевым было опубликовано капитальное исследование, в котором было дано подробное исследование вопроса и приведена новая пропись метода, который считается одним из лучших методов определения P_2O_5.

Хотя метод является нефелометрическим, но все отсчеты можно с полным успехом проводить и в обычном колориметре Дюбоска.

Реактивы

1) *Образцовый раствор фосфата.* Растворяют 0,2875 г химически чистой KH_2PO_4 в литровой мерной колбе и доводят объем до метки. Отсюда берут 20 мл и разбавляют водой до 1 л. Первый раствор является запасным, второй — рабочим образцовым раствором. Он содержит 0,003 мг P_2O_5 в 1 мл; на одно определение берут 20 мл образцового раствора, которые содержат 0,06 мг P_2O_5.

Фосфат калия, пригодный для приготовления образцового раствора, получается из продажного препарата химически чистой KH_2PO_4. Последнюю промывают сначала этиловым спиртом, в котором растворяется имеющаяся в продажном препарате примесь K_2HPO_4, а затем перекристаллизовывают два-три раза из горячей воды. На растворение 100 г соли идет около 190 мл горячей воды. При охлаждении выпадает около 60 г перекристаллизованной соли. Навеску соли растворяют при кипячении в фарфоровой чашке в возможно малом количестве горячей воды и затем охлаждают чашку льдом или снегом; выпавший осадок соли отсасывают от маточного раствора на воронке Гуча и высушивают между листами фильтровальной бумаги до воздушно-сухого состояния и затем в термостате при 110°.

Сохраняют в банке с хорошо притертой пробкой или в эксикаторе над серной кислотой.

2) *Молибденовый раствор.* 55 г молибденовокислого аммония растворяют при нагревании в 300 мл воды; полученный раствор по охлаждении, не фильтруя его, вливают тонкой струей в 400 мл HNO_3 уд. в. 1,2. Вливание и помешивание регулируют так, чтобы появляющаяся белая муть немедленно же растворялась в избытке кислоты. Раствор доводят до литра; его хватает на 300 определений. Раствор пригоден для употребления в течение 2 месяцев после приготовления. При стоянии в нем выпадает желтый осадок, после чего он дает уже худшие результаты.

Для приготовления раствора могут быть использованы обычные продажные препараты молибденовокислого аммония. Необходимо только, чтобы соль состояла из прозрачных, ясно выраженных кристаллов размером не меньше кедрового ореха или из стростков таких кристаллов. Препараты мелкокристаллические, имеющие вид белого порошка, подозрительны в том отношении, что они могут состоять из других форм молибденовокислого аммония, не соответствующих формуле: $3\,(NH_4)_2O \cdot 7MoO_3$, которую должна иметь соль, взятая для приготовления реактива. В таких случаях соль следует перекристаллизовать (см. стр. 49).

3) *Раствор алкалоида.* 3 г алкалоида цинхонина или стрихнина обливают 180 мл горячей воды и при легком нагревании, поддерживая воду в горячем состоянии, разбивают стеклянной палочкой все комочки алкалоида, не смоченные водой и содержащие пузырьки воздуха. Затем в горячий раствор добавляют по каплям 10% HNO_3, размешивая палочкой. Нерастворившиеся комочки разбивают стеклянной палочкой. Обычно для растворения алкалоида хватает 50—60 капель HNO_3. По охлаждении раствор переносят в мерную колбу на 200 мл и доводят водой до метки (если нужно, то фильтруют через беззольный фильтр). Раствор сохраняется долгое время.

Алкалоиды цинхонин и стрихнин допускают производство определений при широком соотношении между содержанием P_2O_5 в образцовом и в испытуемом растворе, а также при сильных колебаниях кислотности растворов и наличии различных примесей. Предпочтение следует, однако, отдать цинхонину, так как он менее ядовит, чем стрихнин.

а) *Цинхонин.* Продажную соль цинхонина растворяют в воде с этиловым спиртом, и раствор осаждается 10% Na_2CO_3. Выпадающий объемистый, мелкокристаллический осадок отмывают горячей водой сначала декантацией, а потом на фильтре с отсасыванием. Растворимость алкалоида в кипящей воде — около 1 части на 3 300 частей воды. Осадок высушивают между листами фильтровальной бумаги.

б) *Стрихнин.* Продажная соль алкалоида растворяется в горячей воде и осаждается прокаленной окисью магния, взвешенной в горячей воде. На 10 г соли стрихнина берут 0,5 г MgO.

Объемистый осадок алкалоида и гидрата окиси магния отфильтровывают, отсасывают, переносят в стакан и растворяют при подогревании на водяной бане 1% HNO_3. При охлаждении выпадает мелкокристаллический осадок азотнокислого стрихнина, который перекристаллизовывают.

4) *Раствор азотной кислоты уд. в. 1,098.* Содержание азотной кислоты во время определения должно быть равно $3{,}7\%$; это может быть достигнуто добавлением 20 мл HNO_3 уд. в. 1,098 при доведении во время окрашивания объема раствора до 100 мл. Для приготовления азотной кислоты указанной концентрации 477 мл HNO_3 уд. в. 1,20 доводят дистиллированной водой до литра.

Производство определения. Определение производится в мерных колбах на 100 мл[1], на стенках которых делают отметку, указывающую объем примерно в 80 мл. В колбы вносят испытуемый раствор или 20 мл образцового раствора, содержащего 0,06 мг P_2O_5. Затем в колбы добавляют по 20 мл HNO_3 уд. в. 1,098 и доводят раствор водой до 80 мл. Приготовляют затем молибденово-алкалоидный раствор, смешивая 5 частей молибденового раствора с

[1] Можно производить определения в 50-миллилитровых колбах, тогда все указанные количества реактивов уменьшают в два раза.

1 частью раствора алкалоида. Смешанный раствор профильтровывают через беззольный фильтр. Смешение раствора молибденовокислого аммония и алкалоида следует производить непосредственно перед определением.

Для получения окрашенного осадка (мути) в каждую колбу добавляют по 4 мл молибденово-алкалоидного раствора, причем сразу (до добавления реактива к следующей колбе) содержимое размешивают, слегка взбалтывая незакрытую колбу. После внесения реактива во все колбы приступают к доведению их водой до метки. Каждую колбу немедленно после доливания водой закрывают пробкой и перемешивают, четырехкратно переворачивая колбы. К просмотру в колориметре приступают через 30 минут после добавления реактива в первую колбу. Перед просмотром снова трехкратно перевертывают колбы, после чего небольшими порциями окрашенного (опалесцирующего) раствора дважды споласкивают стаканчик колориметра перед наполнением его раствором. Просмотр нельзя откладывать, так как уже через 2—$2^1/_2$ часа наблюдается выпадение осадка. В 100 мл испытуемого раствора должно содержаться не более 0,18 и не менее 0,02 мг P_2O_5; эти пределы установлены при содержании в 100 мл образцового раствора 0,06 мг P_2O_5. Для просмотра следует брать не более 15 колб. Образцовый раствор готовится в трехкратной повторности.

Метод А. Н. Лебедянцева в течение многих лет успешно применяется в Научном институте по удобрениям и инсектофунгисидам и на многих опытных станциях СССР. Практика применения установила следующие упрощения при проведении анализа. При приготовлении раствора алкалоидов продажные химически чистые препараты не подвергаются предварительной очистке. 3 г алкалоида обливают в стакане кипящей водой и при нагревании, помешивая стеклянной палочкой, растворяют алкалоид, добавляя постепенно по каплям $10^0/_0$ HNO_3 до полного растворения.

Существенным моментом является перекристаллизация молибденовокислого аммония, так как продажный белый порошок не пригоден для приготовления реактива. Продажный препарат молибденовокислого аммония растворяют в возможно малом количестве горячей воды, быстро отфильтровывают в фарфоровую чашку, добавляют к раствору по каплям крепкого аммиака, пока в растворе не появится запах аммиака. Чашку ставят на водяную баню и раствор упаривают до появления на поверхности пленки образующихся кристаллов соли, после чего чашку снимают с бани и оставляют на одни сутки. Затем сливают маточный раствор, а образовавшиеся на дне чашки голубовато-зеленоватые или бесцветные прозрачные кристаллы высушивают в термостате при 60°. Маточный раствор может быть снова подвергнут кристаллизации.

При содержании более 0,06 мг P_2O_5 в 100 мл работать неудобно, так как получаются неустойчивые малопрозрачные мутные растворы; удобно работать с образцовым раствором с содержанием 0,03 мг P_2O_5 в 100 мл, если в испытуемом растворе содержится немного более P_2O_5.

Четырехкратное переворачивание колбы после прибавления реактива и трехкратное перед производством определения в колориметре может быть заменено соответственно трехкратным и двухкратным.

Пользуясь нефелометрическим методом Лебедянцева, можно определить общее содержание P_2O_5 в почве (см. ниже), а также P_2O_5 в различных вытяжках из почвы следующим образом.

а) Определение P_2O_5 нефелометрическим методом в лимоннокислой вытяжке. 20—30 мл вытяжки фильтруют через беззольный фильтр; если фильтрат получается мутный, производят вторичное фильтрование через тот же фильтр. 5—10 мл фильтрата помещают в фарфоровую чашку 9—10 см диаметром и выпаривают досуха на водяной бане. Приливают в чашку 10 мл HNO_3 уд. в. 1,4—1,5. Закрыв чашку часовым стеклом, нагревают на водяной бане до прекращения выделения окислов азота. Повторяют эту обработку азотной кислотой еще два раза. Выпаривают досуха, вносят 10 мл воды и вновь выпаривают досуха для удаления HNO_3 и окислов азота. К сухому остатку приливают 20 мл HNO_3 уд. в. 1,098, подогревают на водяной бане до полного растворения и переносят в колбу Эрленмейера на 100 мл. Приливают в колбу,

в зависимости от количества вытяжки, 5—10 мл 1,0 н. раствора $KMnO_4$ и нагревают 1 час в стерилизаторе. Далее остаток хамелеона оттитровывают 1,0 н. щавелевой кислотой до полного обесцвечивания жидкости и растворения осадка MnO_2. Избыток щавелевой кислоты разрушается добавлением хамелеона до слаборозового окрашивания, которое уничтожается одной каплей 0,1 н. щавелевой кислоты. После этого раствор выпаривают в фарфоровой чашке досуха на водяной бане; к сухому остатку приливают 20 мл HNO_3 уд. в. 1,098, подогревают чашку на водяной бане до полного растворения осадка и содержимое переносят через беззольный фильтр в мерную колбу на 100 мл. Далее производят окрашивание раствора (см. выше).

б) Определение P_2O_5 в уксуснокислой и в щавелевокислой вытяжках. Сожжение производится $KMnO_4$. 50 мл прозрачного фильтрата уксуснокислой вытяжки помещают в 100-миллилитровую колбу Эрленмейера, добавляют 20 мл HNO_3 уд. в. 1,098 и 5 мл 1,0 н. $KMnO_4$. Далее поступают так же, как при сожжении хамелеоном лимоннокислой вытяжки. Для анализа щавелевокислой вытяжки берут 5 мл вытяжки.

в) Определение P_2O_5 в водной и в 1% азотнокислой вытяжках. Водную вытяжку фильтруют через беззольный фильтр. На фильтр переносится возможно более почвы для его забивания. Первые мутные порции фильтрата вновь выливают на фильтр. 50 мл фильтрата помещают в 100-миллилитровую колбу Эрленмейера, приливают 20 мл HNO_3 уд. в. 1,098 и 2,5 мл 0,2 н. $KMnO_4$ и нагревают 1 час при 95—98° в стерилизаторе (или на кипящей водяной бане).

Титруют горячую жидкость щавелевой кислотой до полного обесцвечивания и растворения осадка MnO_2. Избыток щавелевой кислоты удаляют $KMnO_4$ до слаборозового окрашивания; последнее обесцвечивают 1 каплей 0,1 н. щавелевой кислоты. Переносят через беззольный фильтр в мерную колбу на 100 мл и производят определение.

Определение P_2O_5 в 1% азотнокислой вытяжке производят так же, как в водной вытяжке, но для окисления берут 5 мл вытяжки. Можно производить для уточнения уровня кислотности предварительное выпаривание в фарфоровой чашке с последующим растворением сухого остатка в 20 мл HNO_3 уд в. 1,098, после чего раствор переносят в 100-миллилитровую колбу Эрленмейера для обработки хамелеоном.

III. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАЛОВОЙ P_2O_5 В ПОЧВЕ

1. Метод А. Н. Лебедянцева (нефелометрический)

Для определения общего фосфора в почве на Шатиловской станции было разработано 4 метода: 1) сплавление почвы со щелочами, 2) прокаливание почвы при низкой температуре, 3) обработка почвы фтористоводородной кислотой и 4) окисление почвы перманганатом. Наибольшее распространение получили методы окисления марганцовокислым калием и прокаливания при низкой температуре.

а) Окисление почвы марганцовокислым калием. Навеску почвы в 0,2—0,4 г, в зависимости от содержания гумуса в почве, пропущенную через сито с отверстиями в 0,25 мм, помещают в фарфоровую чашку диаметром 10 см, смачивают 10 мл воды и обрабатывают 10 мл 1,0 н. раствора $KMnO_4$ и 20 мл HNO_3 уд. в. 1,098 при нагревании в течение 1 часа на водяной бане. Чашку закрывают часовым стеклом. Температура бани должна быть не ниже 95°. По окончании нагревания избыток хамелеона оттитровывают 1,0 н. раствором щавелевой кислоты, приливаемой до полного растворения выпавшей MnO_2. Избыток щавелевой кислоты удаляют обратным титрованием хамелеоном до слаборозовой окраски, которую уничтожают добавлением 1 капли 0,1 н. щавелевой кислоты. После этого содержимое чашки выпаривают досуха на водяной бане и трехкратно обрабатывают 10 мл HNO_3 уд. в. 1,4, выпаривая каждый раз чашку досуха. Добавляют 10 мл воды и вновь выпаривают досуха. Затем в чашку

вносят 20 мл HNO_3 уд. в. 1,098, нагревают ее на водяной бане до полного растворения осадка, фильтруют в мерную колбу на 100 мл, промывая фильтр горячей водой. Колбу охлаждают, доводят водой до метки и из нее в новую колбу берут для определения 10—45 мл раствора, в зависимости от содержания P_2O_5 в почве; добавляют такое количество HNO_3 уд. в. 1,098, чтобы вместе с кислотой, уже имеющейся во взятых 10—25 мл испытуемого раствора, получилось бы 20 мл HNO_3 уд. в. 1,098. После этого производится окрашивание раствора (см. стр. 48—49).

б) Прокаливание почвы при низкой температуре. Навеску почвы в 1 г помещают в платиновый тигель и прокаливают нагреванием, не переходящим темнокрасного каления. При прокаливании тигель держат открытым и помешивают почву платиновой палочкой. Об окончании сожжения судят по исчезновению черного цвета почвы. После прокаливания почву увлажняют несколькими каплями воды и три-четыре раза выпаривают досуха на водяной бане, добавляя каждый раз по 4 мл HNO_3 уд. в. 1,4. Затем приливают 20 мл HNO_3 уд. в. 1,098 и нагревают на водяной бане, закрыв часовым стеклом. Фильтруют через беззольный фильтр в 100-миллилитровую мерную колбу, промывая тигель слабой HNO_3 и горячей водой. Доводят водой раствор до метки, берут пипеткой 20 мл раствора и переносят в 100-миллилитровую колбу, доводят раствор до метки. Берут 20 мл разведенного раствора в 100-миллилитровую колбу, добавляют 19,2 мл HNO_3 уд. в. 1,098 и производят окрашивание раствора.

в) Обработка почвы фтористо-водородной кислотой с последующим окислением остатка почвы по Лебедянцеву.

1) 2 г почвы помещают в платиновую чашку, смачивают водой, затем добавляют приблизительно 10 мл фтористо-водородной кислоты и 10—15 мл HNO_3 (уд. в. 1,4). Содержимое чашки осторожно досуха выпаривают на этернитовой плитке (не допуская кипения, так как при этом может произойти разбрызгивание и потеря фосфора), не допуская подгорания.

2) После выпаривания в чашку вновь добавляют 10 мл фтористо-водородной кислоты и 2-3 капли HNO_3 (уд. в. 1,4) и опять выпаривают. Операция повторяется 3-4 раза.

3) По окончании обработки почвы фтористо-водородной кислотой в чашку наливают 10 мл HNO_3 (уд. в. 1,4) и 10 мл 1,0 н. $KMnO_4$, закрывают чашку часовым стеклом и нагревают на кипящей водяной бане в течение 1 часа; затем содержимое чашки титруют горячим раствором 1,0 н. $H_2C_2O_4$, прибавляя небольшой его избыток, который обратно оттитровывают с $KMnO_4$ до появления слаборозовой окраски.

4) Содержимое чашки выпаривают досуха (сначала на бане, а затем для ускорения — на этернитовой плитке) без подгорания, растворяют в 20 мл HNO_3 (уд. в. 1,098). Фильтруют в стаканы на 200 мл через беззольный фильтр и промывают горячей водой, подкисленной HNO_3. После промывания должно получиться 100—150 мл фильтрата, его упаривают до определенного объема, после чего в нем определяют P_2O_5 по Лоренцу.

2. Метод Эмерсона

Фосфор в соединениях обычно сопровождается углеродом, железом, кремнеземом, мешающими его определению. При разрушении органического вещества, например прокаливанием, освобождающийся фосфор может быть при этом частью потерян, благодаря улетучиванию; в связи с этим для окисления фосфора в стабильное производное прибавляют некоторые вещества; в последнем отношении наиболее удобен $Mg(NO_3)_2$, который при нагревании распадается по следующей схеме:

$$Mg(NO_3)_2 \rightleftarrows MgO + 2NO_2 + O;\ 2NO_2 + C \rightleftarrows N_2O + CO_2 + O;$$

$$2P_2 + 5O_2 \rightleftarrows 2P_2O_5;\quad P_2O_3 + O_2 \rightleftarrows P_2O_5;\quad P_2O_5 + 3H_2O \rightleftarrows 2H_3PO_4$$

$$2MgO + 2H_3PO_4 \rightleftarrows Mg_2P_2O_7 + 3H_2O;$$

при этих реакциях разрушается органическое вещество и, кроме того, в

результате получается нелетучее и трудно растворимое в воде соединение ($Mg_2P_2O_7$).

Реактивы и их приготовление

1) *Концентрированная азотная кислота.*

2) *Разбавленная азотная кислота* (1 : 3).

3) *Концентрированная соляная кислота.*

4) *Раствор азотнокислой магнезии.* 346 г $Mg(NO_3)_2$ растворяют в 1 385 мл дистиллированной воды. 1 мл раствора содержит 0,2 г $Mg(NO_3)_2$.

5) *NH_4OH.*

6) *Раствор азотнокислого аммония.* Растворяют 400 г нитрата аммония (NH_4NO_3) в дистиллированной воде и доводят до 1 000 мл. 5 мл этого раствора содержит 2 г NH_4NO_3.

7) *Раствор молибденовокислого аммония.* Растворяют 100 г молибденовой кислоты в разбавленном аммиаке (144 мл NH_4OH уд. в. 0,90 и 271 мл дистиллированной воды); полученный раствор медленно при постоянном размешивании вливают в разбавленный раствор азотной кислоты (480 мл азотной кислоты уд. в. 1,42 и 1 148 мл дистиллированной воды); оставляют стоять в теплом месте в течение нескольких дней, пока проба жидкости, нагретая до 40°, не даст желтого осадка кристаллов молибденовокислого аммония. Раствор декантируют от осадка и хранят в бутыли с притертой пробкой.

Раствор может быть приготовлен из химически чистого молибденовокислого аммония следующим образом.

Растворяют 217,5 г молибденовокислого аммония в 830 мл дистиллированной воды и добавляют двойное количество разбавленной (1 : 3) азотной кислоты, оставляют стоять и декантируют, как указано выше.

Техника анализа почвы. 2—10 г сухой почвы помещают в чашку для выпаривания на 50 мл, добавляют азотнокислого магния [эквивалентно 1,5—2 г $Mg(NO_3)_2$], выпаривают досуха на водяной бане и прокаливают при слабовишнево-красном калении муфеля до разрушения органического вещества (если материал свободен от органического вещества, например фосфорит, то добавка $Mg(NO_3)_2$ и прокаливание опускается].

К прокаленному веществу добавляют 15 мл крепкой азотной кислоты и 5 мл крепкой соляной кислоты, накрывают часовым стеклом и нагревают на водяной бане или на небольшом пламени 30 минут. При применении пламени стараются доводить жидкость до температуры, близкой к кипению, но без сильного кипения; при этом все соединения фосфора переходят в ортофосфорную кислоту:

$$Mg_2P_2O_7 + 4HNO_3 \rightleftarrows H_4P_2O_7 + 2Mg(NO_3)_2;$$

$$H_4P_2O_7 + H_2O \rightleftarrows 2H_3PO_4.$$

После охлаждения чашки смывают часовое стекло струей воды и после выпаривания содержимое чашки переносят в мерную колбу на 250 мл, разбавляют дистиллированной водой, сильно взбалтывают, доводят до черты и снова взбалтывают; при этом оседает вся дегидратированная кремнекислота; из отстоявшегося прозрачного фильтрата берут пипеткой для анализа почв (и растений) 100 мл (для фосфорита — 25 мл, для фосфорной кислоты удобрений и зерен — 50—75 мл). Отдельные порции прозрачного фильтрата помещают в колбы Эрленмейера на 250 мл, куда добавляют по кусочку лакмусовой бумажки в качестве индикатора; после этого из бюретки добавляют раствор аммиака до посинения лакмуса, а затем 1—2 капли HNO_3 (1 : 3); степень подкисления должна быть точно соблюдена; после этого добавляют 2 г нитрата аммония (в растворе или в виде сухой соли), нагревают на водяной бане примерно до 65° и медленно добавляют, при постоянном помешивании, 25—50 мл раствора молибдата аммония (реактив 7); количество необходимого молибдата зависит от характера анализируемого материала (следует избегать чрезмерного избытка молибдата вследствие возможного его разложения).

Фосфор оседает в виде желтого фосфорно-молибденовокислого аммония:

$$21HNO_3 + H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 = (NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 + 21NH_4NO_3 + 12H_2O.$$

Для проверки на полноту осаждения отфильтровывают небольшое количество раствора, добавляют вновь 1—2 мл молибденового раствора и нагревают 1 час при взбалтывании.

В дальнейшем анализ можно вести либо весовым путем, либо объемным (последний способ предпочитается в обычной лабораторной практике).

а) Объемный метод определения фосфора. Осадок фильтруют через плотный фильтр декантацией (по возможности оставляя его в колбе) и освобождают от кислоты промыванием холодным раствором NH_4NO_3 (10 г или 25 мл 40% раствора на 1 л); для удаления кислоты требуется по крайней мере 6—8 промываний; каждый раз к осадку в колбе добавляют 10—15 мл NH_4NO_3; осадок при этом оседает, и раствор декантируют через фильтр; после последнего промывания пробуют реакцию фильтрата, добавляя несколько капель метил-оранжа (если реакция кислая, то промывание продолжают до исчезновения следов кислоты). Промывание заканчивают дистиллированной водой. После освобождения осадка фосфорно-молибденовокислого аммония от кислоты фильтр с осадком переносят в колбу, в которой он был получен, добавляют 10—20 мл дистиллированной воды и несколько капель фенолфталеина в качестве индикатора; фильтр разрывают либо взбалтыванием, либо палочкой, затем добавляют избыток 0,1 н. раствора NaOH вначале до устойчивой красной окраски, а затем еще избыток в 2—5 мл; количество добавленной щелочи записывают; реакция при этом протекает по следующей формуле:

$$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 + 23NaOH = 11Na_2MoO_4 + (NH_4)_2MoO_4 + NaNH_4HPO_4 + 11H_2O.$$

Колбу закрывают пробкой и тщательно взбалтывают. Избыток щелочи оттитровывают 0,1 н. HNO_3 или HCl.

Расчет. 1 молекула связанного P требует 23 молекулы NaOH или 920 г NaOH для нейтрализации 31 г P, но 1 000 мл 1,0 н. NaOH содержат 40 г NaOH; отсюда:

$$920:31=40:x;\ x=1{,}3478.$$

Таким образом, 1 000 мл 1,0 н. NaOH эквивалентны 1,3478 г P, или 1 мл 0,1 н. NaOH эквивалентен 0,13478 мг P; поэтому число мл 0,1 н. NaOH, нейтрализованное осадком фосфорно-молибденовокислого аммония, помноженное на коэффициент 0,13478, дает количество миллиграммов P в анализируемой части фильтрата.

б) Весовой метод определения. Если осадок фосфорно-молибденовокислого аммония трудно освободить от загрязнений, то прибегают к весовому методу определения P.

Реактивы

1) *Разбавленный раствор аммиака*: 100 мл NH_4OH (уд. в. 0,90) разбавляют до 1 000 мл.

2) *Магнезиальная смесь*: 22 г свежеобожженной магнезии растворяют в разбавленной соляной кислоте, избегая ее избытка, добавляют небольшой избыток MgO и кипятят несколько минут для осаждения Fe, Al и P; затем фильтруют, добавляют 280 г NH_4Cl, 261 мл NH_4OH (уд. в. 0,90) и разбавляют до 2 л. Вместо растворения 22 г жженой магнезии, растворяют в воде 110 г кристаллического хлористого магния ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), затем добавляют 280 г NH_4Cl и т. д.

Ход анализа. Отмыв осадок фосфорно-молибденовокислого аммония от кислоты (как описано выше,) растворяют осадок на фильтре, обливая его аммиаком, разбавленным вдвое горячей водой, помещают в исходную колбу и растворяют в нем осадок; жидкость в колбе доводят менее чем до 100 мл объема, примерно нейтрализуют соляной кислотой, дают остыть, добавляют по каплям из бюретки (по 1 капле в секунду) 10 мл магнезиальной смеси все время при сильном взбалтывании. Через 15 минут добавляют 30 мл NH_4OH (уд. в. 0,90) и оставляют стоять до осветления жидкости (обычно достаточно 2 часов); после этого фильтруют через беззольный фильтр, промывают разбавленным аммиаком до исчезновения хлора в промывных водах; осадок высушивают на фильтре; главную массу осадка переносят на глянцевитую бумагу, фильтр сжигают со

взвешенном тигле, осадок переносят в тот же тигель, постепенно нагревают и прокаливают его добела (если осадок все же серый, добавляют несколько капель крепкой HNO_3, сушат и вновь прокаливают); прокаливание ведут до достижения постоянного веса. При прокаливании магний-аммоний-фосфат переходит в пирофосфат магния и в таком виде взвешивается. В нем определяют по расчету содержание P_2O_5 (вес прокаленного осадка умножают на 0,6379). Хорошие результаты по весовому методу получаются, если P_2O_5 в навеске не меньше 0,01 г.

3. Быстрый метод определения общего фосфора в почве по Труогу

Ход анализа. 2 г почвы помещают в чашки для выпаривания (объем 50 мл), заливают 20% раствором $Mg(NO_3)_2$ и медленно выпаривают на водяной бане или на горячей плитке. Прокаливают в нагретом до темнокрасного цвета муфеле, дают остыть и тщательно растирают в чашке фарфоровым пестиком; затем добавляют 10 мл крепкой азотной кислоты, нагревают медленно на теплой плитке так, чтобы температура кипения была достигнута в течение 10 минут и слабое кипение длилось примерно 5 минут; при более длительном кипении анализу может помешать кремний; далее разбавляют вдвое водой и тотчас фильтруют, промывают 2—3 раза горячей водой в таком количестве, чтобы собрать 50—75 мл фильтрата, добавляют 2—3 г NH_4NO_3 и нагревают до 65°; после этого приливают 15—25 мл раствора молибденовокислого аммония и держат при 65° в течение 1 часа, а затем 2 часа при комнатной температуре (не следует оставлять на ночь). Фильтруют и определяют Р объемным методом, как описано выше. (см. стр. 53). Метод принят в почвенных лабораториях США. В отличие от вышеописанного метода Лебедянцева прокаливание почвы в присутствии $Mg(NO_3)_2$ более быстрое, возможность потерь Р при этом значительно меньше.

IV. ЛАБОРАТОРНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УСВОЯЕМОГО ФОСФОРА В ПОЧВАХ

1. Лимоннокислый метод Леммерманна-Фрезениуса (Леммерманн, 1937)

1. Почву взбалтывают с 1% раствором лимонной кислоты и определяют количество перешедшей в фильтрат P_2O_5 (Z).

2. Определяют общее количество P_2O_5 в почве.

3. Из найденных величин G (общее количество P_2O_5) и Z (количество P_2O_5, переходящего в лимоннокислую вытяжку) вычисляется так называемая относительная растворимость (R) данного питательного вещества (P_2O_5) в почве по формуле:

$$R=(100Z):G.$$

Величина относительной растворимости P_2O_5 представляет, таким образом, меру его подвижности в почве. Приводим описание метода.

а) *Определение общей фосфорной кислоты.* Определение общей фосфорной кислоты производится путем обработки почвы царской водкой по методу Фишера.

Производство определения. 30 г почвы заливают в мерной колбе на 500 мл царской водкой в количестве 200—240 мл, после чего смесь нагревают в продолжение 1 $^1/_2$ часов на голом пламени. При наличии в почвах небольшого количества гумуса это легко осуществимо; если же почва содержит большое количество органического вещества, то, во избежание потерь раствора вследствие бурной реакции окисления органического вещества, рекомендуется сначала прибавить к почве только азотную кислоту и до тех пор настаивать с ней почву на холоду или осторожно на водяной бане, пока не закончится частичное разложение гумуса и вначале тягучая слизистая масса не станет жидкой; только после этого добавляют к раствору соляную кислоту и кипятят его на голом огне, как указано выше. После охлаждения раствора жидкость в колбе доливают до черты и фильтруют. 300 мл фильтрата выпаривают, остаток смачивают азотной кислотой и снова выпаривают. Эту операцию повторяют два раза, чтобы полностью удалить соляную кислоту. После этого содержимое чашки су-

шат в сушильном шкафу при 105° в продолжение 1 часа, обрабатывают после охлаждения водой, содержащей азотную кислоту, и фильтруют. В фильтрате осаждают при нагревании фосфорную кислоту избытком молибденового реактива и жидкость оставляют стоять 12 часов. После этого фильтруют выпавший желтый осадок через нейбауэровский тигель, промывают осадок подкисленным раствором азотнокислого аммония, нагревают до тех пор, пока осадок не станет синевато-черным, а затем взвешивают.

При вычислении количества фосфорной кислоты в почве надо принимать во внимание объем взятых 30 г почвы; найденные величины должны быть пересчитаны на сухое вещество.

б) Определение лимоннорастворимой фосфорной кислоты. 80 г почвы взбалтывают с 800 мл 1% раствора лимонной кислоты в первый день в продолжение 2 часов, а на второй день еще раз в продолжение 1 часа.

К 500 мл фильтрата добавляют около 50 мл азотной кислоты и выпаривают раствор в большой фарфоровой чашке. К остатку после выпаривания прибавляют царскую водку и снова выпаривают досуха. Эту операцию повторяют два раза, для того чтобы разложение лимонной кислоты произошло возможно полнее, потому что, как показал опыт, присутствие органической кислоты частично или полностью препятствует осаждению фосфорной кислоты молибденовым реактивом.

После разложения лимонной кислоты сухой остаток сушится еще раз в сушильном шкафу при температуре 105° в продолжение 1 часа и обрабатывается водой, содержащей азотную кислоту; нерастворившийся остаток, представляющий собой кремнекислоту, отфильтровывают, после чего осаждают в фильтрате фосфорную кислоту (см. выше, пункт «а»).

Найденные величины P_2O_5 пересчитывают на сухое вещество (более наглядно выражать все цифры не в процентах, а в миллиграммах P_2O_5 на 100 г почвы).

Вместо того чтобы вести разложение лимонной кислоты царской водкой, можно выпарить лимоннокислую вытяжку в платиновой чашке, а затем осторожно озолить сухой остаток. Озоление особенно полезно в тех случаях, когда почвы содержат значительные количества $CaCO_3$, на нейтрализацию которого требуется много лимонной кислоты; разрушение же последней царской водкой очень затруднительно и требует большой затраты времени.

Влияние температуры. Температура оказывает значительное влияние на растворимость фосфорной кислоты почвы; поэтому взбалтывание необходимо проводить при одинаковой по возможности температуре (приблизительно 20°).

Использование результатов. Если в 100 г почвы содержится более 25 мг лимоннорастворимой фосфорной кислоты, то такая почва рассматривается как не нуждающаяся в P_2O_5, в особенности, если степень ее относительной растворимости более 25%. Если лимонная кислота извлекает из 100 г почвы от 20 до 25 мг P_2O_5, то метод не может дать точной оценки ее потребности в P_2O_5. Если в почве содержится менее 20 мг P_2O_5, на 100 г, то в большинстве случаев внесение фосфорной кислоты в почву представляется целесообразным.

Данные по растворимости фосфорной кислоты и других питательных веществ в разных растворителях, выраженные в миллиграммах на 100 г почвы, мы в дальнейшем будем называть показателями; полученные на основании большого числа опытных данных эти показатели (разные в различных методах) дают возможность разбить почвы на группы по степени нуждаемости их в удобрениях.

Относительная растворимость P_2O_5 представляет собой только одну из величин, могущих служить для установления потребности почв в P_2O_5. Высокая относительная растворимость указывает на то, что общие условия растворения фосфорной кислоты в данной почве более благоприятны для растений, чем в почве с низкими величинами относительной растворимости фосфорной кислоты. Поэтому при высокой относительной растворимости P_2O_5 в почве мы имеем основание считать, что почва не нуждается в фосфорнокислых удобрениях даже при

сравнительно низком содержании P_2O_5 в вытяжке ($\leqslant$20 мг); наоборот, при низкой относительной растворимости P_2O_5 почву можно считать не нуждающейся в фосфорнокислых удобрениях только при более высоком содержании P_2O_5 в лимоннокислой вытяжке (от 25 мг P_2O_5 и более).

О методах определения усвояемой P_2O_5 на карбонатных почвах см. ниже (стр. 82—90).

2. Лимоннокислый метод Кенига-Газенбеймера (Леммермани, 1937)

Данный метод служит в первую очередь для установления потребности почв в калии и фосфорной кислоте, а наряду с этим и в азоте. Мы рассмотрим метод в части определения потребности почв в P_2O_5.

Для этой цели рекомендуется определить:

1) количество фосфорной кислоты, растворимое в 1% лимонной кислоте;

2) количество фосфорной кислоты, взятое из почвы урожаем;

3) степень использования легко растворимой P_2O_5 почвы различными растениями на почвах различных типов;

4) степень использования фосфорной кислоты, содержащейся в искусственных фосфорных удобрениях и в стойловом навозе.

На основании полученных величин вычисляют дозы удобрений.

Техника определения лимоннорастворимой фосфорной кислоты. Две навески почвы по 50 г помещают для взбалтывания в бутыли на 500 мл, заливают 1% лимонной кислотой до черты и взбалтывают в продолжение 1 часа. Затем раствор оставляют стоять ночь и на следующий день взбалтывают еще раз в продолжение 1 часа. Полученные фильтраты сливают, и из общего количества берется одна проба в 800 мл, которая выпаривается досуха. Остаток озоляется. По отделении SiO_2 остаток обрабатывают разведенной азотной кислотой, раствор отфильтровывают и в фильтрате определяют фосфорную кислоту по Лоренцу (в присутствии более 0,3% $CaCO_3$ необходимо соответственно увеличить количество лимонной кислоты; при 2—3% $CaCO_3$ определение затрудняется из-за большого количества лимоннокислого кальция).

Почва считается достаточно обеспеченной фосфорной кислотой, если в 1 кг ее содержится около 250 мг лимоннорастворимой фосфорной кислоты.

Использование результатов. Кениг и Газенбеймер практически ограничиваются тем, что устанавливают сильную и умеренную потребность почв в фосфатах или отсутствие такой потребности.

По данным сводки Ратзака метод Кенига и Газенбеймера дал 70% совпадений с полевым опытом.

3. Лимоннокислый метод Аррениуса (1929)

Метод основан на учете фосфорной кислоты, переходящей в 2% лимоннокислую вытяжку. Основоположником метода является Дайер (Dyer) (1894). Аррениус упростил этот метод; по его данным, силами двух аналитиков возможно выполнить в день 200—300 анализов почвенных проб на лимоннорастворимую P_2O_5.

Во всех методах, основанных на приготовлении лимоннокислых вытяжек из почв, необходимо после заливания почв лимонной кислотой прибавлять к последней антисептик (например толуол) во избежание биологической фиксации питательных веществ (P_2O_5).

Для весового определения P_2O_5 необходимо разрушить лимонную кислоту и отделить SiO_2. Аррениус обходит эти две громоздкие операции длительным выдерживанием цитратного раствора вместе с восстановителями при повышенной температуре и в кислой среде (см. ниже).

Ход анализа. 5 г почвы взбалтывают в течение 48 часов с 50 мл 2% раствора лимонной кислоты. 10 мл фильтрата переносят в мерную колбу на 100 мл, дополняют водой примерно до 80 мл, добавляют 5 мл раствора молиб-

деновокислого аммония (реактив А), 1 мл раствора сульфита натрия (реактив Б) и 1 мл раствора гидрохинона (реактив *В*); колбу доводят до метки, сильно взбалтывают и оставляют стоять, пока аналогичным образом не будет обработана вся серия вытяжек.

Одновременно приготовляют шкалу образцовых растворов; для этой цели готовят раствор KH_2PO_4, содержащий 0,03 мг P_2O_5 в 1 мл, и в ряд мерных колбочек по 100 мл наливают 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 16 и 20 мл образцового раствора (выше 20 мл или 0,60 мг P_2O_5 уже трудно уловить разницу в окраске); после этого с полученной шкалой стандартного раствора поступают так же, как и с испытуемыми растворами (прибавляют те же реактивы и т. д.).

Все подготовленные описанным образом колбы ставят на 6 часов на водяную баню при 50°. После этого колбы снимают с бани и оставляют стоять 6—18 часов.

Определение фосфорной кислоты производится сравнением окраски в колбах с испытуемыми и стандартными растворами. Сравнение удобно производить на фоне пластинки молочного стекла или листа белой бумаги. Сравнение растворов в колориметре не имеет преимуществ ввиду отсутствия пропорциональности между интенсивностью голубой окраски и содержанием P_2O_5 в растворе; кроме того, применяемая в реактиве А крепкая серная кислота повреждает быстро колориметр.

Реактивы

Реактив А. 25 г молибденовокислого аммония $(NH_4)_2MoO_4$ растворяют в 825 мл воды. К полученному раствору при тщательном охлаждении осторожно добавляют 175 мл крепкой H_2SO_4 (в растворе, вдвое концентрированном, появляется синяя окраска). Реактив следует хранить в темноте.

Реактив Б (*сульфит натрия*). Растворяют 20 г Na_2SO_3 в 80 мл воды.

Реактив В (*гидрохинон*). Растворяют 0,5 г гидрохинона в 100 мл воды и подкисляют каплей H_2SO_4. Реактивы Б и В хранят в желтых склянках, еженедельно их возобновляя, причем берется удвоенный объем смеси на каждое определение.

Примечание. Реактивы А, Б и В обеспечивают получение голубой окраски в растворе, содержащем P_2O_5. Присутствие лимонной кислоты в испытуемом растворе мешает появлению голубой окраски в обычных условиях температуры (20°). По данным Аррениуса, температура, при которой выдерживаются испытуемые растворы для развития голубой окраски с элиминированием влияния присутствующих в них кислот (лимонной, серной), весьма заметно влияет на результаты анализа; при наличии не больше 10 мл 2% раствора лимонной кислоты тормозящее действие последней на появление окраски исключалось нагреванием испытуемого раствора в течение 6 часов на бане при 50°. (Цитрат калия влиял слабее, чем лимонная кислота; цитрат железа оказывал еще более сильное отрицательное влияние). Нагревание способствует таким образом и интенсивности окраски и ослаблению влияния кислоты — без нагревания окраска не появится.

По указанию Аррениуса, наиболее устойчивые данные получаются при температуре 50° с колебаниями от 40 до 55° (что, однако, не вытекает из опубликованных им же экспериментов). Некоторые авторы (Ярусов и др.) называют соответственно другие интервалы допустимых колебаний температуры в методе Аррениуса: 45—50°, 55—60°.

Прибавляемая к молибденовокислому аммонию по рецепту серная кислота исключает возможность появления в испытуемом растворе голубой окраски, обусловленной присутствием в ней SiO_2 (не больше 0,15 мг).

Одно из преимуществ метода Аррениуса — большее постоянство окраски, достигаемое после нагревания, по сравнению с другими методами (например с методом Немец; см. ниже).

На основании имеющихся методических работ метод Аррениуса вызывает ряд сомнений:

1) неясно, почему получаются различия при анализе 5 или 10 мл лимоннокислой вытяжки;

2) экспериментально недостаточно обоснована оптимальная температура,

при которой развивается голубая окраска и которая по Аррениусу оказывает существенное влияние на результаты анализа;

3) недостаточно уточнено влияние повышения температуры в лаборатории при приготовлении лимоннокислых вытяжек на результаты анализа по методу Аррениуса для разных почвенных типов;

4) в методе Аррениуса в качестве образцовых растворов применяются чистые соли и не показано влияние добавления к ним лимонной кислоты.

По данным Леша (1931), при колориметрическом определении P_2O_5 по методу Аррениуса обычно получаются либо повышенные показания по сравнению с весовым методом (при большом содержании SiO_2), либо пониженные в (почвах с повышенным содержанием гумуса, а также с большим содержанием $CaCO_3$, благодаря повышенным добавкам лимонной кислоты).

По мнению Леша, метод Аррениуса ненадежен, так как только в некоторых случаях указанные ошибки компенсируются (на легких и бедных кальцием почвах были получены удовлетворительные результаты).

Приведем показатели для метода Аррениуса: при содержании в 100 г почвы 10 мг лимоннорастворимой P_2O_5, почвы сильно нуждаются в фосфатах; при содержании 10—30 мг нуждаемость средняя, а при содержании P_2O_5 более 30 мг почвы в них не нуждаются.

Метод Аррениуса, применяемый в СССР, дал удовлетворительные совпадения с результатами ряда полевых опытов при несколько видоизмененных показателях; например, в исследованиях Алямовского были приняты показатели по Аррениусу от 17 до 40. Показатели в разных методах следует, повидимому, разработать применительно к разным типам и подтипам почв в связи с особенностями отдельных культур.

4. Вариант метода Аррениуса — микрометод, разработанный в ВИУАА (Леммерманн, 1937)

Навеску почвы в 5 г взбалтывают в течение 2 часов с 50 мл 1% раствора лимонной кислоты, бутыли оставляют стоять 20 часов и снова взбалтывают 2 часа. Фильтруют вытяжку через фильтры, предварительно промытые 10% HCl и отмытые дистиллированной водой; 2 мл фильтрата переносят в пробирки одинакового формата и стекла, градуированные на 5 и 10 мл; прибавляют воды до 5 мл, 1 мл реактива А и по 2 капли реактивов Б и В (о приготовлении реактивов см. стр. 57). Пробирки доводят водой до метки (10 мл), взбалтывают и ставят в термостат при температуре 55—60° на 4—6 часов[1].

Аналогичным образом обрабатывают образцовые растворы, для приготовления которых в 12 пробирок вносят последовательно при помощи микробюретки следующие количества образцового раствора KH_2PO_4 (в 1 мл — 0,03 мг P_2O_5): 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,9; 1,1; 1,3; 1,5; 1,7.

Существенным различием между методом Аррениуса и методом Леммерманна является то, что по методу Леммерманна определяется сумма неорганического и органического фосфора, между тем по первому методу определяется, повидимому, только неорганический Р в лимоннокислой вытяжке из почвы (и то менее надежно и точно).

5. Лимоннокислый метод Немеца

Для ускорения работы и уточнения результатов Немец предложил применять 1% лимонную кислоту вместо 2% и, кроме того, производить окисление лимоннокислых вытяжек перманганатом калия (1930). В дальнейшем определение P_2O_5 в окисленной вытяжке можно вести: или а) по Аррениусу, или б) по Дениже.

а) 2 мл вытяжки помещают в пробирку, прибавляют 3—4 мл 0,05 н. $KMnO_4$ и 0,3 мл 10% H_2SO_4. Пробирки ставят в водяную баню и нагревают в продолжение 1 часа; затем вытяжки осветляют, прибавляя 1—2 капли перекиси водорода,

[1] См. выше замечание о значении температуры (стр. 57).

и снова нагревают до полного удаления последней. После этого вытяжки окрашивают по Арреniусу.

б) 5 мл вытяжки помещают в эрленмейеровскую колбу на 100 мл, прибавляют 10 мл 40% H_2SO_4 (по объему) и нагревают на сетке до кипения. После этого прибавляют осторожно 12 мл раствора $KMnO_4$ (содержащего 7 г $KMnO_4$ в 1 л) и при повторном кипячении этот же раствор прибавляют по каплям до появления слаборозового окрашивания. Обесцвечивают жидкость прибавлением 1—2 капель 0,25% H_2O_2; колбы ставят на полчаса на кипящую водяную баню. Затем жидкость переливают в мерную колбу на 100 мл, прибавляют 4 капли α-динитрофенола и нейтрализуют жидкость аммиаком, добавляя вначале 10 мл 25% аммиака, а после остывания заканчивают нейтрализацию 15% аммиаком (во избежание влияния температуры на окраску индикатора и развитие голубой окраски в анализируемом растворе). Затем прибавляют 2 мл молибденового раствора (100 мл 10% молибденовокислого аммония + 300 мл H_2SO_4 1 : 1) и 0,3—0,6 мл[1] свежеприготовленного раствора хлористого олова (0,1 г металлического олова растворяют при нагревании с 2 мл химически чистой HCl уд. в. 1,19 в присутствии 1 капли 4% $CuSO_4$; после растворения объем доводят до 10 мл).

Содержание колб доводится до черты водой, колбы встряхивают, и через 5 минут после появления окраски проводят колориметрирование. Восстановление (т. е. добавление $SnCl_2$) следует проводить по возможности одновременно во всех анализируемых растворах.

По данным Леша, по методу Немеца получается бо́льшая точность в определении содержания P_2O_5, чем по методу Арреniуса (большее совпадение между колориметрическим и весовым методом).

6. Метод Кирсанова

Метод А. Т. Кирсанова (1931) имеет целью установить содержание доступной растению фосфорной кислоты в виде трех градаций потребности в ней:

1) почва не нуждается в фосфорнокислом удобрении;
2) почва имеет среднюю нуждаемость в фосфорнокислом удобрении;
3) почва остро нуждается в фосфорнокислом удобрении.

В качестве доступной P_2O_5 берется то ее количество, которое переходит в раствор при обработке почвы 0,2 н. раствором HCl или HNO_3. Выделенная P_2O_5 определяется при помощи одного из видоизменений метода Дениже. Метод имеет два варианта: один — для работы в полевой обстановке и второй — для работы в лаборатории. По автору, метод должен видоизменяться в зависимости от почв и растений (разные отношения почвы к растворителю и различные показатели потребности соответственно почвам и культурам).

Реактивы

1) 0,2 н. HCl.

2) *Раствор молибденовокислого аммония в HCl.* 10 г химически чистого молибденовокислого аммония растворяют при нагревании (отнюдь не доводя до кипения) в 100 мл воды. Раствор фильтруют горячим; по остывании к нему прибавляют при перемешивании 200 мл крепкой HCl (36%), после чего прибавляют 100 мл воды с тем, чтобы получить 5 н. HCl (раствор *А*). Из раствора *А*, который надо сохранять в темноте, по мере надобности путем разбавления (1 часть раствора и 4 части воды) получается раствор *Б*, отвечающий 1,0 н. HCl.

3) *Химически чистый дифосфат кальция* — $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ для приготовления образцовых растворов.

4) *Химически чистая оловянная палочка*, примерно 5 см длины и 4—5 мм в диаметре, впаянная в стеклянную трубочку. Эта палочка может быть заменена узкой оловянной пластинкой такой же длины, 4—5 мм ширины и примерно 4 мм толщины.

[1] При очень интенсивной голубой окраске прибавляют 0,6 мл $SnCl_2$; 0,3 мл $SnCl_2$ достаточно при наличии 0,1 мг P_2O_5 в 100 мл раствора. Стандартная шкала готовится на 1% лимонной кислоте (5 мл).

Все реактивы, а также фильтровальная бумага должны быть свободны от фосфорной кислоты и мышьяка. Оловянная палочка нужна в данном методе как восстановитель (взамен реактива 3 по методу Денижe; см. стр. 45).

Ход анализа (дается по описанию автора метода при работе на подзолистых почвах). В колбочку набирается 5 г воздушно-сухой почвы, пропущенной через сито в 1 мм, вносится 25 мл 0,2 н. HCl; обычно сразу делается 5 определений; колбочки встряхивают от руки последовательно одну за другой в течение 5 минут, так что на каждую колбочку приходится 1 минута встряхивания.

Встряхивание производится однообразно; каждую колбочку встряхивают по 10 раз, затем непосредственно переходят от одной колбочки к другой. После встряхивания следует 15 минут отстаивания, а затем фильтрование через складчатый фильтр. Из фильтрата берется в пробирку 5 мл и прибавляется столько же раствора Б, после чего раствор обрабатывают в течение 5—10 секунд оловянной палочкой, которую опускают на полную глубину. Палочка все это время находится в движении.

Обработка оловянной палочкой продолжается до получения постоянной окраски, что достигается при слабых концентрациях в течение 5, а при больших концентрациях — в течение 10 секунд.

Интенсивно синий цвет показывает, что почва вполне обеспечена фосфорной кислотой; слабосинее или зеленоватое окрашивание показывает, что почва остро нуждается в фосфорной кислоте. Автор метода отмечает, что при более точном определении количества P_2O_5 зеленоватый оттенок создает большие затруднения, но в условиях метода автора (определение по трем градациям, см. выше) появление зеленого цвета не должно служить препятствием, так как это указывает, что такие почвы принадлежат к сильно нуждающимся в фосфорной кислоте.

В случае появления зеленоватых оттенков Аткинс рекомендует вводить в образцовые растворы (с которыми сравнивается испытуемая почва) несколько капель раствора бисмаркбрауна. По данным Кирсанова, в некоторых случаях прибавка 2 капель данного реактива (из раствора, содержащего 50 мг на 100 мл воды) давала вполне удовлетворительные результаты.

Стандарты (образцовые растворы). В качестве основного раствора берется химически чистый $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$.

Растворяют 100 мг P_2O_5 (или 0,2423 г соли) в 1 л 0,2 н. HCl; из этого раствора берется 2, 5; 5; 10; 15; 20; 30; 40 и 50 мл (соответственно 0,25; 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 4; 5 мг P_2O_5) в мерные колбочки в 100 мл, которые доливаются 0,2 н. HCl до метки. Из полученных растворов берется в пробирку 5 мл, прибавляется столько же реактива Б и обрабатывается оловянной палочкой, как и при фильтратах из почвы.

При получении в фильтрате более сильной окраски, чем в последнем образцовом растворе, необходимо при лабораторном исследовании разбавить фильтрат данной пробы раствором 0,2 н. HCl (в полевой обстановке нет нужды в таком разбавлении, так как без всяких дополнительных определений ясно, что данная почва вполне обеспечена фосфорной кислотой). Для более точного определения, особенно при высоких концентрациях P_2O_5 при сравнении испытуемой пробы со стандартной пробиркой удобно применять обычный компаратор.

По мнению Кирсанова, при упрощенных полевых исследованиях не требуется разбирать всей серии стандартов, а достаточно иметь всего только два образцовых раствора: один — для верхней границы (означающий, что почва не нуждается в удобрении), и другой — для средней границы, отмечающий черту, ниже которой почва сильно нуждается в удобрении и выше которой требуется средняя доза удобрений. Автор подчеркивает, что показатели меняются в зависимости от почвы и растений и должны быть определены на основе полевых опытов на тех почвах и с теми культурами, на которых намечается применять данный метод. Первый образцовый раствор (см. выше) автор называет верхним индексом, а второй — средним.

На основании 25 полевых опытов и такого же числа вегетационных, сопро-

вождавшихся многократным, в разные сроки, определением P_2O_5, проф. Кирсанов наметил следующие индексы для овса и ячменя в подзолистой зоне: верхний индекс отвечает стандарту с содержанием 4 мг P_2O_5 в 100 мл и средний — 2 мг в 100 мл, если имеется в виду, что из образцового раствора берется в пробирку 5 мл, как и из фильтрата испытуемых почв, и что последующая обработка образцового раствора такая же, как и исследуемых фильтратов. Верхний индекс дает темносинюю, средний — значительно ослабленную окраску. Почвы, показывающие промежуточную окраску, имеют среднюю нуждаемость в P_2O_5. Почвы, фильтраты которых дают более слабую окраску, чем средний индекс, или имеющие зеленую окраску, нуждаются в сильном удобрении P_2O_5.

На основании проведенных опытов почвы, содержащие по Кирсанову более 20 мг подвижной P_2O_5 на 100 г, не реагируют на P_2O_5; содержащие от 8 до 20 мг средне нуждаются в P_2O_5, а содержащие меньше 7 мг сильно нуждаются в P_2O_5.

По исследованиям ВИУАА, метод Кирсанова является наиболее простым и в то же время достаточно точным для массовой работы.

7. Метод Е. Труога

Определение легкоусвояемой P_2O_5 в почвах производится по Труогу в 0,002 н. растворе H_2SO_4, забуференном серпокислым аммонием до pH = 3,0.

Реактивы

Реактив 1. Титрованный 0,1 н. раствор H_2SO_4 разводят водой для получения точно 0,002 н. раствора H_2SO_4. Для доведения реакции последнего раствора до pH=3,0 к нему добавляют серпокислого аммония из расчета 3 г соли на 1 л.

Реактив 2. Растворяют 25 г молибденовокислого аммония в 200 мл воды, нагретой до 60°. Раствор фильтруют. 280 мл концентрированной серной кислоты, свободной от мышьяка и фосфора, разводят водой до 800 мл. После охлаждения растворов в серную кислоту медленно, при взбалтывании, вливают раствор молибденовокислого аммония; по охлаждении смеси объем доводят водой до 1 л.

Реактив 3. 25 г хлористого олова растворяют в 1 л $10^0{}_0$ HCl. Сохраняют в склянке с сифоном или тубусом, снабженным стеклянным краном для взятия раствора по каплям. Для защиты от воздействия воздуха на поверхность раствора наливают 5 мл белого машинного масла.

Производство определения. 2 г почвы, просеянной через сито № 20 (0,83 мм), и 400 мл реактива 1 помещают в колбу Эрленмейера на 750 мл, взбалтывают полчаса, фильтруют через беззольный фильтр. Первые порции фильтрата, пока он не станет прозрачным, отбрасывают. 50 мл прозрачного фильтрата помещают в колбу Эрленмейера на 200 мл, добавляют 2 мл реактива 2 и взбалтывают; добавляют 3 капли хлористого олова и в течение короткого промежутка времени сравнивают с образцовым раствором фосфата.

Приготовление образцового раствора фосфата. 0,2195 г перекристаллизованного KH_2PO_4 растворяют в 1 л воды. 50 мл этого запасного раствора доводят водой до 500 мл; 5 мл этого второго, основного, раствора помещают в мерную колбу на 100 мл, доводят водой до 95 мл, добавляют 4 мл молибденовокислого аммония (2), перемешивают встряхиванием, прибавляют 6 капель хлористого олова (3), доводят до 100 мл и снова перемешивают. В течение 10—12 минут окраска раствора ослабевает, но она может быть восстановлена на 10—12 минут прибавлением 1 капли хлористого олова. Образцовый раствор содержит 0,25 мг P, или 0,58 мг P_2O_5 на 1 л. Если окраска вытяжек слаба, готовится второй образцовый раствор из 2 мл основного раствора; в этом случае образцовый раствор содержит 0,1 мг P, или 0,23 мг P_2O_5 на 1 л.

Труог и Ден (Truog и Dean, 1935) установили следующие показатели для метода Труога: если содержание легко доступной P_2O_5 в почве равно или больше 100 мг на 1 кг почвы, то урожай злаков и бобовых обеспечен фосфором. Для

максимальных урожаев зерновых, а также овощных растений необходимо более высокое содержание в почве доступной P_2O_5. Если содержание в почве P_2O_5, переходящей в вытяжку, равно или меньше 25 мг на 1 кг почвы, то необходимо внести фосфаты. Если из почвы экстрагируется от 25 до 100 мг/кг P_2O_5, то для решения вопроса о потребности в фосфатах надо сделать еще две вытяжки с уменьшенными навесками почвы — в 1 г и в 0,5 г при том же количестве раствора в 400 мл. Если при уменьшении навески почвы количество экстрагируемой из почвы P_2O_5 быстро падает, то можно предположить, что в основном из почвы экстрагировались трехкальциевые фосфаты. Если, наоборот, наблюдается медленное падение содержания P_2O_5 в вытяжке, то можно предположить, что в почве присутствуют основные фосфаты железа, которые хотя и медленнее растворяются, чем кальциевые фосфаты, но, находясь в почве в бо́льших количествах, могут лучше обеспечить постепенное снабжение растений P_2O_5 в течение всего вегетационного сезона. Поэтому, если уменьшение навески почвы мало влияет на экстракцию из почвы P_2O_5, потребность в фосфатах более сомнительна, чем в обратном случае.

В большинстве почв неорганические фосфаты состоят из кальциевых фосфатов и основных фосфатов железа; если pH почвы выше 6,5, то в почве преобладают кальциевые фосфаты; если же pH ниже 6,5, то преобладают фосфаты железа.

Трехкальциевый фосфат мало растворяется при наличии карбоната кальция (до 2%) даже в воде, насыщенной углекислотой, которая образуется в зоне корней растений. Основные фосфаты железа слаборастворимы в воде, насыщенной углекислотой, но постепенно гидролизуются в воде; при большом их количестве в почве и при возделывании растений с длинным вегетационным периодом они могут обеспечить урожай растений P_2O_5. Таким образом, в почве надо определять не только быстро доступные формы P_2O_5, но и медленно растворимые; последние можно определить последовательными вытяжками или вытяжками с различной величиной навесок.

В развитие метода Труог был предложен ряд его вариантов. Перейдем к описанию некоторых из них.

8. Метод Лооз—Рунке (Lohse—Runke, 1933)

Лооз и Рунке предложили так называемый $KHSO_4$-метод.

Техника определения. 2 г сухой почвы, пропущенной через сито в 20 меш (0,8 мм), помещают в колбу на 750 мл и взбалтывают в течение 5 минут с 400 мл 0,01 н. раствора $KHSO_4$; фильтрование производят под разрежением с водяным насосом на бюхнеровской воронке в 9,5 см. Отстоявшийся раствор переносят на фильтр; если фильтрат мутный, то первые 50 мл выбрасывают; в редких случаях требуется повторное фильтрование; рекомендуется предварительно увлажнять фильтр водой. Обычно для колориметрического определения P_2O_5 берут 50 мл фильтрата и смешивают в 100-миллилитровой колбе с молибденовым раствором. При анализе желательно прибавлять анализируемый раствор к кислому раствору молибдата во избежание образования силикомолибдата при наличии растворимой SiO_2 в анализируемом растворе. Присутствующие в растворе железо и мышьяк должны быть восстановлены. По данным автора, количество переходящего в фильтрат органического вещества, кремнекислоты и окиси железа обычно не мешает колориметрическому определению P_2O_5. Необходим контроль реактивов на чистоту.

Для удаления органического вещества часть фильтрата выпаривается и после добавления $Mg(NO_3)_2$ сухой остаток прокаливают (см. стр. 51—52); кремнекислоту, выделенную из прокаленного остатка обычным методом (выпаривание с HCl), отделяют в дальнейшем центрифугированием.

По данным автора, содержание 30 мг P или менее на 1 000 г почвы указывает на потребность почвы в фосфоре; отмечается также, что некоторые плодородные почвы содержат 500—600 мг P на 1000 г почвы.

Из преимуществ метода следует указать на низкий pH применяемого раствора $KHSO_4$, при котором невозможно вторичное осаждение перешедшего в раствор фосфора.

Для приготовления раствора $KHSO_4$ с pH=2,0 растворяют 2,092 сухой соли на 1 л; в случае расплывания соль предварительно сушат в течение недели при 33—35°.

Приведем концентрацию H^+(pH) в растворе $KHSO_4$ разной концентрации.

Таблица 2

pH растворов $KHSO_4$ разной концентрации

$KHSO_4$ (г)	Молярная концентрация	pH	$KHSO_4$ (г)	Молярная концентрация	pH
13,617	0,100	1,40	0,650	0,005	2,40
2,723	0,020	1,91	0,500	0,004	2,50
2,383	0,018	1,95	0,250	0,002	2,74
2,092	0,015	2,00	0,136	0,001	3,06
1,362	0,010	2,14	0,0136	0,0001	4,08
0,800	0,006	2,32	—	—	—

По сравнению с методом Труога $KHSO_4$-метод отдавал в раствор из почвы на 20—50% больше фосфора.

В других вариантах метода Труога авторы пытались в качестве растворителя избрать раствор с такими ионами и в такой концентрации, как и в почвенном растворе.

Приведем сравнительную рецептуру приготовления реактивов при методе Труога и некоторых вариантах:

1) *Раствор по Труогу*: 0,002 н. H_2SO_4+3 г $(NH_4)_2SO_4$на 1 л; pH=3.

2) *Раствор по Квебеку:* 2,15 г $CaSO_4 \cdot 2H_2O$+14,5 мл 0,1 н. H_2SO_4 на 1 л; pH=3.

3) *Раствор по Уреншаль и Мак Киббину*: 1,29 г $CaSO_4 \cdot 2H_2O$+150 мл 0,1 н. H_2SO_4 на 1 л; pH=2.

4) *Раствор по Лооз—Рунке*: 2,092 г $KHSO_4$ на 1 л; pH=2.

Сравнительное изучение этих четырех методов показало, что в то время как при pH=2 (метод Уреншаль, Мак Киббина, Лооз—Рунке) не извлекается определенная фракция P почвы, наоборот, в растворе по Труогу и Квебеку уже через 5 минут наступает известное равновесие, причем в последний раствор (содержащий $CaSO_4$) переходит меньшее количество P, но зато фильтраты даже на торфах не бывают окрашенными.

Имеющиеся данные показывают, что разница в показаниях мала для сильно кислых почв и повышается в почвах с ростом pH.

9. Метод Брея

Метод основан на определении количества в почве P_2O_5, растворимой в HCl вытяжке, получением голубой окраски от молибденовой сини.

Реактивы

1) *Запасный раствор молибденовокислого аммония.* 100 г химически чистого молибденовокислого аммония растворяют в 850 мл дистиллированной воды, фильтруют и охлаждают. К холодному раствору добавляют постепенно при постоянном помешивании 1 700 мл концентрированной HCl (36%) и 700 мл воды.

2) *Рабочий раствор молибденовокислого аммония.* 120 мл запасного раствора разводятся до 1 000 мл.

3) *Оловянная палочка из чистого олова.* Можно брать кусок паяльной проволоки, но она медленнее развивает окраску, чем палочка из чистого олова.

Производство определения. Встряхивают в пробирке 1 объем почвы с 5 объемами рабочего раствора молибденовокислого аммония. После встряхивания производится 5-минутное отстаивание, после чего почва занимает примерно $\frac{1}{3}$ пробирки, а раствор — $\frac{2}{3}$. В чистый раствор опускают оловянную палочку и осторожно размешивают в течение 10—20 секунд, в зависимости от количества P_2O_5 в растворе, до получения максимальной окраски раствора.

Оценка результатов производится по следующей шкале:

1) бесцветный раствор — сильный недостаток P_2O_5 для растений;

2) светлозеленая окраска — недостаточное количество P_2O_5;

3) зеленовато-голубая окраска — достаточное количество P_2O_5 для средних урожаев;

4) голубая окраска — высокое для средних урожаев содержание P_2O_5 в почве.

Показания шкалы подобраны для зерновых и бобовых растений; для огородных и технических культур они могут быть иными. Проверка метода на почвенных образцах длительных опытов с фосфатами на Долгопрудной агрохимической станции показала пригодность метода для ориентировочного полевого определения усвояемой P_2O_5 в почве. Большое количество карбонатов в почве уменьшает концентрацию кислоты в растворе, что делает метод в таком случае неприменимым.

В США метод Брея получил широкое распространение; 13 штатов широко применяют его в практической работе для оценки потребности почв в фосфорных удобрениях; в 7 штатах с этой целью применяется только метод Брея.

10. Метод Торнтона

Метод основан на определении содержания в почве неорганического фосфора, переходящего в солянокислую вытяжку, при помощи получения окраски раствора от молибденовой сини.

Реактив 1. Растворяют 4 г молибденовокислого аммония в 500 мл воды и добавляют при слабом, но постоянном взбалтывании 500 мл раствора HCl, приготовленного разведением 63 мл концентрированной HCl водой до 500 мл. Концентрация кислоты в приготовленном реактиве около 0,75 н. Раствор желательно сохранять в холодном месте в посуде из стекла пирекс. При стоянии раствор может посинеть. Запасный реактив приготовляется в концентрации в 5 раз большей (20 г молибденовокислого аммония и 315 мл HCl). Раствор такой концентрации называется запасным; для получения рабочего раствора 50 мл запасного раствора доводят водой до 250 мл.

Реактив 2. Сухой порошок хлористого или щавелевокислого олова. Хлористое олово сильно гигроскопично, его надо сохранять в плотно закрытой посуде сухим. Если реактив отсыреет, он должен быть заменен новым.

При работе в полевых условиях без взвешивания берется половина полной до краев чайной ложки почвы, а для огородной и парниковой земли — четверть ложки.

Навеску почвы помещают в пробирку высотой около 7,5 см и шириной 1,7 см; наливают в пробирку 10 мл реактива № 1, сильно взбалтывают в течение 1 минуты и фильтруют в другую пробирку. Добавляют 2—3 мл реактива 1 и небольшое (с булавочную головку) количество хлористого олова (реактив 2). Встряхивают. Снова добавляют вторую порцию реактива 2, встряхивают и наблюдают окраску в проходящем свете. Необходимо следить, чтобы было взято действительно малое количество хлористого олова. Окраску смотрят в проходящем свете немедленно, так как при стоянии она может поблекнуть и может выпасть осадок.

Шкала определения потребности в P_2O_5 имеет следующие градации по интенсивности окраски раствора:

Градации	Окраска раствора	Содержание фосфора
0	Бесцветная или желтая	Сильный недостаток
1	Зеленая	Недостаточное количество
2	Голубовато-зеленая	Умеренный недостаток
3	Светлоголубая	Сомнительная обеспеченность
4	Голубая	Недостаточное количество
5	Синяя (темноголубая)	Избыток

Все показания меньше 3 говорят о недостатке P_2O_5. На щелочных почвах метод непригоден. Метод получил распространение в США; пригоден для ориентировочной полевой диагностики потребности почв в фосфатах.

11. Метод М. Ф. Моргана

Реактивы

1) *Универсальный раствор для производства вытяжек из почвы.* 100 г уксуснокислого натрия растворяют в 500 мл воды. Добавляют 30 мл ледяной уксусной кислоты и доводят объем до 1 л. Раствор имеет примерно 0,5 н. титруемую общую кислотность и является буферным при pH = 4,8.

2) *Раствор А.* Растворяют 12,5 г молибденовокислого натрия при слабом нагревании в 100 мл воды. Смешивают 50 мл уксусной кислоты и 350 мл воды в стакане на 600 мл. Добавляют раствор молибденовокислого натрия при постоянном помешивании. Сохраняют раствор в бутыли из темного стекла.

3) *Раствор Б.* Готовится в день употребления. 25 мл универсального раствора помещают в капельницу. Добавляют 0,005—0,01 г щавелевокислого олова и сильно встряхивают.

Приготовление вытяжки. В воронку, вставленную в горло склянки для собирания вытяжки, кладут плотный складчатый фильтр диаметром 9 см. Помещают в конус фильтра полную до краев чайную ложку сухой почвы, пропущенной через сито с 2-миллиметровыми отверстиями. Ложкой слегка уминают почву на фильтре. Отмеривают 10 мл универсального раствора и льют медленно на почву. Если вода не поглощается почвой, последнюю до помещения на фильтр немного увлажняют водой. По окончании фильтрования или когда на поверхности почвы нет больше жидкости, вынимают из воронки фильтр с почвой, стряхивают в сосуд жидкость, оставшуюся в кончике воронки, вынимают воронку и вставляют пипетку. Пипеткой, набирая и выпуская жидкость, перемешивают раствор. Для каждого образца берется отдельная пипетка.

Другой способ приготовления вытяжки заключается в том, что чайную ложку почвы, полную до краев, помещают в стакан на 30 мл. Добавляют 10 мл универсального раствора. Сильно встряхивают в течение 1 минуты и фильтруют. Этот способ желателен при работе с тяжелыми глинистыми почвами.

Определение P_2O_5. Переносят на фарфоровую пластинку 10 капель раствора для окрашивания, добавляют 1 каплю раствора А и 2 капли раствора Б. Смешивают, оставляют на минуту и сравнивают интенсивность голубой окраски со шкалой. Истинная окраска несколько светлее, чем кажется.

Если добавить более 1 капли раствора А, то окраска будет более интенсивной, чем надо. Если взять больше 2 капель раствора Б, то окраска будет грязная или зеленая. Если для борьбы с вредителями употреблялась ртуть, которая попадала в почву поля, то после добавления реактива Б может выпасть осадок. Если в почву вносился мышьяк, появляется более интенсивная окраска, чем следует; если мышьяк был перемешан с землей, то его влияние делается незаметным.

Установление дозы фосфорного удобрения. В условиях штата Коннектикут полевые и овощные растения по их потребности в фосфоре, по Моргану, могут быть разбиты на следующие четыре группы:

Потребность растений в фосфоре (по Моргану)

I Очень высокая	II Высокая	III Средняя	IV Низкая
Свекла	Люцерна	Клевер	Овес
Картофель	Табак	Кукуруза	Рожь
Капуста ранняя	Турнепс	Ячмень	Гречиха
Капуста цветная	Брюква	Горох	Тимофеевка
Салат	Морковь	Фасоль	
Шпинат	Капуста поздняя	Соя	
Спаржа	Капуста брюс-	Вика	
Ревень	сельская	Мятлик	
Сельдерей	Огурцы	Арбуз	
	Кабачки	Земляника	
	Баклажаны	Пастернак	
	Батат	Перец	
	Лук	Тыква	

Потребное количество P_2O_5 кг/га

Усвояемого Р в почве	Группа растений			
	I	II	III	IV
Очень много	100	60	20	0
Много	120	80	40	0
Порядочно	140	100	60	20
Средне	160	120	80	40
Мало	180	140	100	60
Очень мало	200	160	120	80

Шкала для оценки количества усвояемых веществ в почве установлена на основании сравнения содержания P_2O_5 в первых 10 мл и всего количества, перешедшего при многократной обработке почвы. По данным Моргана, в первую вытяжку переходит всего только около 4% усвояемой P_2O_5, имеющейся в почве.

Одна чайная ложка равна 5 г почвы. Если в растворе оказалось 10 мг/л P_2O_5, то это соответствует 20 мг/кг почвы. Для установления стандарта лучше пользоваться образцовыми растворами. Образцовый раствор фосфата готовится растворением 1,97 г $NaH_2PO_4 . H_2O$ в 1 000 мл универсального раствора.

Шкала содержания P_2O_5 в почве

	кг/га	Окраска	Число миллилитров образцового раствора, разведенных в 100 мл универсального раствора
Очень много	300	Темносиняя	—
Много	200	Синяя	2,0
Порядочно	100	Светлосиняя	—
Средне	50	Голубая	0,6
Мало	25	Светлоголубая	—
Очень мало	10	Очень светлая	0,2

12. Лактатный метод Эгнера

Лактатный метод предложен Эгнером в 1932 г. и получил распространение в Швеции, где он является основным химическим методом для определения усвояемых фосфатов. В работе Митчерлиха по сравнительному изучению различных методов вариант Эгнера вышел на первое место среди химических методов, после чего он получил широкое распространение и в Германии. В настоящее время метод приспособлен к массовому производству определений с помощью фотоэлектроколориметра. Рейнвальд и Константин дают описание организации работ, позволяющей 3 работникам проанализировать по методу Эгнера в один день 400 проб почвы.

Показатели этого метода приспособлены к особенностям почв. В том виде, как этот метод описан в работе Эгнера (1938), он состоит уже не только из одного определения P_2O_5 в лактатной вытяжке, но сопровождается и другими определениями, на основе которых происходит приспособление показаний лактатной вытяжки к различным почвам. С этой целью производится определение гигроскопичности почвы, потери от прокаливания, pH и объемного веса почвы.

Реактивы

1) *Концентрированный лактатный раствор.* 1 г-экв. лактата кальция растворяются в 700 — 1000 мл воды, нагретой до кипения и содержащей половину эквивалента HCl (100 мл 5 н. HCl). После охлаждения раствор доводят до 2 л и добавляют к нему 2 капли хлороформа или ксилола. При хранении в темноте раствор является достаточно стойким. Обычно раствор бывает несколько мутным, что, однако, не имеет значения.

Содержание воды в молочнокислом кальции обычно не соответствует теоретической формуле с 5 молекулами воды — $Ca(C_3H_5O_3)_2 \cdot 5H_2O$. Эквивалентный вес лактата кальция обычно несколько меньше: 149—153. Для определения

эквивалентного веса 1 г лактата озоляют в платиновой чашке с крышкой, начиная нагревание на слабом пламени. Зола растворяется в 80 мл 0,1 н. HCl и избыток кислоты оттитровывается щелочью. 2—3% ошибка в эквивалентном весе не имеет значения.

2) *Стандартный фосфатный раствор.* 0,192 г KH_2PO_4 перекристаллизованного растворяют в 1 л. Раствор содержит 100 мг P_2O_5 на 1 л.

3) *Лактатный раствор* (рабочий). Один объем реактива 1 разводят водой до 25 объемов. Растворяют в большой стеклянной бутыли с отметкой линии определенного объема. Большая точность в разведении не обязательна. pH раствора — 3,7.

4) *Молибденовый реактив.* Берут крупный кусок кристаллического, невыветрившегося молибденовокислого аммония, размельчают, отвешивают 50 г и немедленно растворяют при температуре более 60° в 500 мл воды в двухлитровой мерной колбе. 500 мл концентрированной серной кислоты растворяют в 500 мл воды; по охлаждении раствор кислоты выливают при взбалтывании в раствор молибденовокислого аммония. По охлаждении раствора доводят его объем до 2 л. Раствор сохраняют в темной бутыли с бюреткой или автоматической пипеткой.

5) *Раствор хлористого олова.* Готовый раствор хлористого олова должен содержать 10 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 1 л, что соответствует 0,0886 н. раствору. Около 12 г кристаллического хлористого олова растворяют при комнатной температуре в 1 л 3 н. HCl. Если раствор непрозрачный, то его быстро фильтруют через большой складчатый фильтр. Пробу прозрачного или слегка опалесцирующего раствора без добавления воды титруют 0,1 н. раствором иода. На основании результатов титрования добавляют столько 3 н. HCl, чтобы титр раствора хлористого олова был 0,00866 н. Раствор разливают по маленьким склянкам емкостью около 20 мл так, чтобы сосуды наполнились и сверху остался только один пузырек воздуха, и плотно закрывают склянки резиновыми пробками. При таком способе хранения реактив долго сохраняется. Для каждой серии определений открывается новая склянка.

6) *Раствор бромфенолбляу.* 1 г бромфенолбляу растирают с 20 мл 0,1 н. NaOH и растворяют водой до 500 мл.

Производство определения. 5 г воздушно-сухой почвы, просеянной сквозь сито (2 мм), взбалтывают 2 часа при 20° с 250 мл лактатного раствора (3) в 400 мл бутыли. Взвешивание навески производится на технических весах с точностью до 0,01 г. Температура может отклоняться не более чем на ±2°. (При 25° Эгнером были получены повышенные показания для супесей и суглинков на 9%, для глинистых почв — на 5% и для гумусных почв — на 3,5%; при 15°, наоборот, наблюдалось уменьшение показаний для супесей и суглинков — на 5%, для глинистых почв и гумусных — на 2,5%).

После окончания взбалтывания раствор фильтруется через плотный складчатый фильтр 15 см в диаметре, проверенный на содержание P_2O_5. Первые 15—20 мл фильтрата отбрасывают. 25 мл раствора переносят пипеткой в колбу на 50 мл. Контролируется температура, которая должна быть 20°±1°. Если температура не соответствует 20°±1°, то после пипетирования колбу ставят в водяной термостат при 20°. Добавляют 1 мл молибденового реактива, быстро переворачивают, добавляют 0,5 мл хлористого олова и снова переворачивают. После этого колбы оставляют на 15 минут и производят колориметрирование. Добавлять реактивы надо с точностью не менее 5%, заканчивая добавление для всей серии определений не более чем в 8—10 минут. Колориметрирование всех определений тоже должно быть окончено в 10—15 минут. При работе с фотоэлектроколориметром за это время можно произвести 30 определений. Образцовый раствор готовится из 20 мл концентрированного раствора лактата (1) и нескольких миллилитров раствора фосфата (в зависимости от содержания усвояемой P_2O_5 в почве), которые разводят до 500 мл водой. Для определения берут 25 мл образцового раствора.

При указанных выше соотношениях навески почвы и лактатного раствора число миллилитров фосфата, взятых при приготовлении образцового раствора,

соответствует числу миллиграммов P_2O_5 на 100 г почвы или лактатному числу, что облегчает все вычисления.

Синяя окраска, полученная по методу Эгнера, весьма неустойчива и непропорциональна содержанию P_2O_5; поэтому при отсутствии фотоэлектроколориметра сравнение необходимо производить со стандартной шкалой, которая приготовляется одновременно.

Проверка метода, проведенная на Долгопрудной агрохимической опытной станции НИУИФ, показала, что при работе с обычным колориметром определение P_2O_5 в лактатной вытяжке нельзя делать по Эгнеру. Хорошие результаты были получены при работе по методу Дениже. Для этого несколько миллилитров вытяжки (20—25 мл) переносят в 100-миллилитровые колбы, доводят водой до 75—80 мл и окрашивают по методу Дениже.

Для практического использования результатов определения лактатное число (L) необходимо перевести в «фосфатное число» — в килограммы P_2O_5 на 1 га. Для получения фосфатного числа лактатное число помножается не только на соответствующие коэффициенты, одинаковые для всех методов (объем или вес почвы и т. д.), но и на специальные поправки, свойственные лактатному методу: поправки на содержание в почве глины и гумуса и на реакцию почвы. Фосфатное число вычисляется по формуле:

$$P = Lm\nu\left[1-\left(\frac{S_1}{100}\right)^{\frac{3}{2}}\right]\cdot\left[1-\frac{S_2}{200}\right]\cdot f_1(\text{pH})\cdot f_2(FG),$$

где L — лактатное число; m — глубина пахотного слоя; ν — объемный вес почвы; S_1 — поверхность почвы, покрытая камнями и галькой, в процентах от общей поверхности поля; S_2 — процент в почве хряща, отсеянного на ситах; f_1 — поправка на реакцию почвы; f_2 — поправка на содержание глины и гумуса, вычисляемая на основе определения гигроскопичности при 50% относительной влажности (F) и потери от прокаливания (G).

При выведении формулы принято, что объемный вес хряща (2,7) в два раза больше, чем почвы (1,35—1,40). $\left(\frac{S_1}{100}\right)^{\frac{3}{2}}$ с достаточной точностью может быть заменен на $\frac{S_1}{200}$, когда S_1 меньше 30%, и на $\frac{2S_1}{200}$, когда S_1 больше 30%.

Поправка на реакцию вводится только для почв, имеющих pH водной суспензии выше 6,0:

$$f_1 = \frac{10-\text{pH}}{4}.$$

Поправка на содержание глины и гумуса вычисляется по формуле

$$1{,}25f_2 = 1 + F - 0{,}02G_2;$$

когда F и G не определены, применяются следующие величины:

Грубые песчаные почвы	1,0	Глинистые почвы	2,5
Супеси	1,5	Тяжелые глины	3,0
Суглинки	2,0		

В работе Эгнера даны номограммы, упрощающие вычисления фосфатного числа.

Если фосфатное число меньше 150 кг/га P_2O_5, то почвы, как правило, нуждаются в P_2O_5; если фосфатное число равно 150—250 кг/га, то прибавка от внесения фосфатов сомнительна. Если фосфатное число больше 250 кг/га, то в почве имеется избыток усвояемой P_2O_5. Небольшое количество усвояемой P_2O_5 на кислых почвах (ниже pH=5,0) еще не говорит о потребности почвы в фосфатах, так как эти почвы нуждаются прежде всего в извести. Например, при pH=5,0 и при наличии по Эгнеру 100 кг/га P_2O_5 необходимо известковать почву, так как внесение извести вызовет переход почвенных фосфатов в усвояемую форму. Наоборот, на почвах нейтральных и щелочных низкое фосфатное число является надежным показателем потребности их в P_2O_5.

При определении усвояемой P_2O_5 на карбонатных почвах реакция буферного раствора сдвигается в щелочную сторону. Если реакция почвы в 1 н. KCl выше pH=6,6, а в воде выше pH=7,2, то необходимо проверить конечную реакцию лактатного раствора. С этой целью к 50 мл раствора добавляют 2 капли бромфенолбляу; если раствор имеет темносинюю окраску, то реакция его выше pH=4,0 и необходимо делать новую вытяжку с навеской почвы в 1 г. В этом случае при вычислении лактатного числа количество P_2O_5, перешедшее в вытяжку, помножается не на 5, а только на 3,3, так как растворение P_2O_5 в вытяжке не прямо пропорционально взятой навеске почвы.

13. Определение воднорастворимой P_2O_5

Водные вытяжки из почвы широко применяются в агрохимических исследованиях для определения количества в почве воднорастворимой P_2O_5. Количество последней будет различным в зависимости от соотношения между почвой и водой. Чем больше количество воды, приходящееся на 1 г почвы, тем больше P_2O_5 переходит в вытяжку из почвы, но в то же время тем меньше концентрация P_2O_5 в вытяжке из почвы. При увеличении отношения воды к почве происходит увеличение количества воднорастворимой P_2O_5, выраженной в миллиграммах P_2O_5 на 1 кг почвы, и уменьшение содержания P_2O_5 в вытяжке в миллиграммах на 1 л вытяжки. Следовательно, установление определенного отношения почва: вода имеет существенное значение при работе с водными вытяжками. Обычно применяются вытяжки с отношением почвы к воде, как 1 : 5. Но с целью оценки количества усвояемой P_2O_5 в почве рекомендуется производить водные вытяжки и с более широким отношением почвы к воде. Например, П. Гиббард рекомендует для определения количества в почве усвояемой P_2O_5 применять две вытяжки с отношением почва: вода, как 1 : 4 и 1 : 100. Вытяжки, имеющие узкое отношение почвы к воде (1 : 1 и 1 : 4), дают представление о количестве P_2O_5 в почвенном растворе, а вытяжки с широким отношением (1 : 100) дают представление об общем количестве воднорастворимой P_2O_5 в почве. Три последовательные вытяжки с отношением почва : вода, равным 1 : 100, дают, по его мнению, достаточно точное показание способности почвы снабжать растение усвояемой фосфорной кислотой.

Аналогичных взглядов придерживалась и М. Врангель. Для определения количества усвояемой P_2O_5 в почве она предложила производить две последовательные вытяжки при отношении почва: вода, равном 1 : 100.

Для вычисления общего количества воднорастворимой P_2O_5 она применяет формулу $x = \frac{a^2}{a-b}$, где a — количество P_2O_5 в первой вытяжке, а b — во второй.

По методу Врангель 1 г почвы встряхивают со 100 мл воды в течение 5 часов на болтушке, делающей 20 оборотов в минуту. После встряхивания и отстанвания жидкость центрифугируют при 3 000 оборотах в минуту в течение 20—25 минут. По возможности полностью отбирают центрифугат, переносят почву снова в колбу для встряхивания, далее снова встряхивают со 100 мл воды, производят вторичное центрифугирование и определяют P_2O_5 в обеих вытяжках. Получить совершенно прозрачную и бесцветную вытяжку из почвы во многих случаях весьма трудно. Первые порции фильтрата приходится отбрасывать, прибегать к забиванию фильтра, перенося на него возможно больше почвенной суспензии, центрифугированию при большом числе оборотов или к ультрафильтрации полученной вытяжки.

П. Н. Кошельковым разработан простой способ получения прозрачных ультрафильтров путем фильтрования суспензии через коллодиевые мешки. Обычного 4% коллодия наливают около 25 мл в большие пробирки диаметром 5 см и длиной около 35 см. Коллодий выливается при вращении пробирки в руке; после стекания коллодия и подсыхания коллодиевого мешка, образовавшегося на стенках перевернутой вверх дном пробирки, пробирка наполняется водой. Коллодиевый мешок вынимают, привязывают к стеклянным широким коротким трубкам; последние закрепляют на штативе и через них происходит приливание

вытяжки в мешки. Для собирания ультрафильтрата применяют широкие мерные цилиндры, которые сверху закрывают ватой во избежание потерь жидкости от испарения.

Регулируя скорость выливания коллодия из пробирки, можно получить коллодиевые мешки с различной скоростью фильтрации. Перед работой рекомендуется отобрать партию мешков с примерно одинаковой скоростью фильтрации — около 200 мл в течение суток.

В ультрафильтратах количество P_2O_5 меньше, чем в вытяжках, полученных простым фильтрованием через бумажные фильтры. При получении вытяжек, окрашенных органическим веществом, приходится прибегать или к сожжению органического вещества вытяжки $KMnO_4$, как это описано выше при изложении нефелометрического метода А. Н. Лебедянцева, или к очистке вытяжки активированным углем. Применение последнего требует предварительной обработки угля крепкой соляной кислотой для удаления следов имеющейся в нем P_2O_5. От кислоты уголь отмывается горячей водой, до конца реакции на хлор. Перед добавлением угля к водной вытяжке она должна быть подкислена соляной, серной или азотной кислотой до концентрации примерно в 0,1%. Определенное количество вытяжки, примерно 50—90 мл, помещают в колбу, подкисляют кислотой и затем добавляют 0,1 г активированного угля, отмытого кислотой от следов P_2O_5, встряхивают и фильтруют через небольшой беззольный фильтр в 100-миллилитровую колбу; уголь на фильтре промывают несколькими порциями горячей 0,1% кислоты. Количество жидкости в колбе доводят до метки, перебалтывают и производят колориметрическое определение P_5O_2 по одному из описанных ранее методов.

V. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ АНАЛИЗЫ ДЛЯ СУЖДЕНИЯ О ПОДВИЖНОСТИ P_2O_5 В ПОЧВЕ

1. Метод определения воднорастворимой кремнекислоты в почве по Немецу (Němeč, 1928)

Автор метода считает, что количество воднорастворимой P_2O_5 указывает лишь на потребность почв в фосфатах, но не на эффективность последних.

Немец показал, что эффективность фосфорных удобрений уменьшается с увеличением количества воднорастворимой кремневой кислоты в почвах; поэтому, чтобы установить потребность почв в фосфорнокислых удобрениях, автор рекомендует определить содержание кремнекислоты в водной вытяжке или сумму воднорастворимых P_2O_5 и SiO_2 (так как в водных вытяжках из большинства почв имеется очень мало P_2O_5). Предлагаемый метод определения $SiO_2+P_2O_5$ в водной вытяжке основан на колориметрировании синего окрашивания, получаемого в результате восстановления кремне- и фосфорномолибденовых кислот посредством раствора гидрохинона в кислой и сульфита натрия — в щелочной среде.

Ход анализа. 30 г почвы взбалтывают в течение 1 часа со 100 мл дистиллированной воды, лишенной SiO_2 и P_2O_5; к 30 мл вытяжки в колбе на 100 мл прибавляют по 5 мл раствора А и В; через 5 минут прибавляют еще 25 мл раствора С и доводят до 100 мл водой, лишенной CO_2. Через 10 минут колориметрируют образующуюся окраску, устойчивую в течение 1 часа.

Голубое окрашивание вызывается Si и P; интенсивность окраски от 1 мг P и от 1 мг Si относится, как 0,44 : 1.

Реактивы

Раствор А. 50 г молибденовокислого аммония растворяют в 1 л нормальной слабо теплой H_2SO_4, свободной от P_2O_5; в случае выпадения белого осадка при долгом стоянии раствор декантируют.

Раствор В. 20 г химически чистого гидрохинона растворяют в 1 л дистиллированной воды в присутствии 1 мл концентрированной H_2SO_4. Хранить в темноте.

Раствор С. 200 мл 20% Na_2CO_3 смешивают с 50 мл 15% сульфита патрия и фильтруют. Раствор готовят заново перед каждым определением. Присутствие небольших количеств SiO_2 и P_2O_5 не вредит.

Для приготовления образцового раствора растворяют 4,394 г химически чистого KH_2PO_4, выдержанного несколько дней над концентрированной H_2SO_4, в 1 л дистиллированной воды. 50 мл этого раствора разбавляют до 500 или до 2 000 мл (в 1мл должно содержаться 0,025—0,1 мг Р) и добавляют немного хлороформа.

Для вычисления количества SiO_2 в вытяжке сумму $SiO_2 + P_2O_5$ выражают в P_2O_5; вычитают из полученной величины содержание P_2O_5 в вытяжке (определенной по Денижс) и для получения количества SiO_2 разность умножают на 0,4097.

Числовые показатели ($SiO_2 + P_2O_5$) в методе Немеца, дающие прогноз потребности почти в P_2O_5 при различных культурах, приводятся ниже (в миллиграммах P_2O_5 на 1 кг воздушно-сухой почвы):

	Числовой показатель
Сахарная свекла	35—45
Пшеница	30—35
Ячмень	25—30
Картофель и рожь	20—25
Овес и лен	15—20

Анализ водных вытяжек на P_2O_5 и SiO_2 дает более точный прогноз эффективности фосфатов, чем одно определение водно- или даже лимоннорастворимой P_2O_5.

Автор отмечает, что его метод может дать несовпадение с полевыми опытами на подзолистых почвах, богатых подвижными Fe и Al (почвы, содержащие более 50 мг Fe на 100 г, не реагируют на фосфаты, хотя и нуждаются в P_2O_5).

2. Метод определения лимоннорастворимого железа в почве по Немецу (1928)

Автор установил значение степени растворимости железа в почве для доступности растениям суперфосфата и томас-шлака. Колориметрическое определение растворимого железа в почве по Немецу производится следующим образом.

10 г почвы взбалтывают 1 час при 22—25° со 100 мл 1% лимонной кислоты; на следующий день в фильтрате определяют железо; для этого к 10 мл вытяжки добавляют 2 капли $KMnO_4$ для перевода $Fe^{\cdot\cdot}$ в $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, затем приливают 5 мл 10% HCl, доводят объем раствора до 50 мл, добавляют 5 мл 10% KCNS и, после разбавления до 100 мл, коричнево-красную окраску вытяжки сравнивают со стандартным раствором железа.

По данным автора метода, при содержании в 1% лимоннокислой вытяжке более 50 мг Fe на 100 г почвы вносимые даже в повышенных дозах фосфаты остаются неэффективными, хотя почва и нуждается в фосфорных удобрениях [1].

VI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ ФОСФОРА В ПОЧВАХ

1. Метод кривых растворимости фосфорной кислоты почвы по Бобко-Масловой (1926)

По мнению проф. Бобко, вытяжка, полученная из почвы при помощи кислоты одной какой-то концентрации и при одном каком-то соотношении раствора и почвы, не может дать полного представления о доступности растению фосфатов данной почвы, точно так же, как измерение реакции почвы после прибавления к ней одной какой-то дозы кислоты не может дать представления о буферном

[1] По имеющимся данным, на почвах-с повышенной кислотностью фосфорные удобрения весьма малоэффективны или зачастую вовсе не эффективны; применение в этом случае так называемого «местного» внесения суперфосфата, преципитата, томас-шлака или суперфосфата совместно с небольшой дозой $CaCO_3$ $\left(\text{при примерном отношении } \frac{\text{суперфосфат}}{CaCO_3} = \frac{1}{1}\right)$ приводит к значительному повышению эффективности фосфорных удобрений.

действии почвы в отношении Н-иона. Представляется «целесообразным изучать ряд почвенных вытяжек, полученных с возрастающими количествами кислоты, что даст возможность судить о доступности P_2O_5 почвы на основании кривой растворимости, а не одной только точки, взятой в произвольном месте на этой кривой».

Описание метода. К навескам почвы, по 10 г каждая, прибавляется по 100 мл воды (без CO_2), содержащей возрастающие количества миллилитров 0,1 н. HCl (2, 4, 6, 9 и 12 мл) и $Ca(OH)_2$ (4, 7, 10 мл 0,1 н. $Ca(OH)_2$ — по пересчету). Кислые вытяжки оставляют стоять сутки при периодическом встряхивании; через щелочные же вытяжки, помещенные в склянки Дрекселя, пропускают воздух до тех пор, пока контрольный сосуд с $Ca(OH)_2$, поставленный за склянками с почвой, не обнаружит полного насыщения угольной кислотой (проба на фенолфталеин).

Через сутки сосуды открывают, раствор отфильтровывается от почвы через беззольный фильтр и фильтрат анализируется на содержание P_2O_5 (а также CaO, Fe_2O_3 и Н —при более углубленных исследованиях).

По мнению Е. В. Бобко, «на основании хода кривых растворения фосфатов почвы при слабых концентрациях растворителя мы действительно можем с некоторой долей вероятия судить об отзывчивости почв на внесение растворимых фосфатов или даже фосфорита». Дополнив исследование изучением растворимости системы почва — фосфат, возможно получить «характеристику поведения в данной почве фосфорнокислых удобрений различной растворимости».

Принцип метода Бобко-Масловой по определению отзывчивости почв на фосфаты следует считать теоретически наиболее обоснованным. В этом методе совмещен «комплекс» методов: в качестве растворителя фосфатов в методе применены как кислотные, так и щелочные вытяжки разной нормальности.

Следует признать, что применение вытяжек с известковой водой не дает истинной количественной картины доступности растениям P_2O_5. Замена известковой воды раствором NaOH весьма сильно осложняет дальнейший ход анализа (см. метод Ден, стр. 80), но зато дает более полную характеристику доступности P_2O_5 почвы.

2. Метод учета поглощения P_2O_5 по Гиббарду

Метод Гиббарда основан на прибавке к смеси почва + вода растворимого фосфата в таких количествах (в зависимости от поглотительной способности почвы в отношении P_2O_5), чтобы фильтрат содержал одно и то же количество P_2O_5 (1 часть P_2O_5 на 1 000 000 частей почвы).

В другом варианте этого метода учитывается P_2O_5 в фильтрате при добавке к серии почв одинаковой дозы P_2O_5.

Техника определения. 3 навески почвы, по 100 г каждая, смешиваются со 100 мл воды, содержащей три разных количества P_2O_5. Эти смеси помещают в бутыли на 300 мл, взбалтывают в течение 1 часа, после чего их фильтруют. В фильтрате определяют P_2O_5.

Из полученных трех цифр можно графически рассчитать количество P_2O_5, которое должно быть добавлено к почве для получения экстракта, содержащего 1 часть P_2O_5 на 1 000 000 частей почвы.

Таким образом, в этом методе учитывается поглотительная способность почв в отношении P_2O_5 и выражается количеством растворимой P_2O_5, которое нужно добавить к почве для получения в водном экстракте 1 мг P_2O_5 на 1 000 г почвы.

3. Определение потребности почв в фосфорной кислоте по учету «критической концентрации равновесия» по методу Демолона и Барбье (1929)

При взаимодействии почв с возрастающими количествами кислоты идут два противоположных процесса: растворение и адсорбция; поэтому в кислой вытяжке из почв в равновесном растворе мы обнаруживаем лишь итоговый результат — разницу между количеством действительно растворившейся, например, P_2O_5 и количеством, адсорбированным почвой.

Метод Демолона и Барбье основан на определении запасов подвижной фосфорной кислоты в почве с учетом адсорбирующей способности почвы по отношению к P_2O_5.

Производство определения. 2 навески воздушно-сухой почвы, по 100 г каждая, обрабатываются 1 л 1% уксусной кислоты; один из растворов содержит, кроме того, 25 (50) мг P_2O_5 монофосфата аммония. Равновесное pH в этой буферной системе около 3,5. После двухчасового взбалтывания на ротаторе вытяжку отфильтровывают; к части фильтрата (500—800 мл) прибавляют 2 мл концентрированной HNO_3 и фильтрат выпаривают в чашках до 30 мл. Не дожидаясь полного высыхания, содержимое чашек переносят в сухой стакан на 250 мл, смывают края чашки небольшим количеством горячей разбавленной в 10 раз HNO_3; после этого, убавляя объем жидкости вновь до 20 мл, осаждают P_2O_5 по Лоренцу; осадок титруют по Шефферу (см. выше стр. 44—45).

Сопоставление начальной концентрации P_2O_5 в растворах (в одном растворе чистая 1% уксусная кислота без P_2O_5) с концентрацией P_2O_5 в растворах после взбалтывания их с почвой дает возможность уловить такую начальную концентрацию, которая не изменялась бы при взбалтывании раствора с почвой.

Эта концентрация, по Демолону и Барбье, называется «критической концентрацией равновесия».

Как уже указывалось, «критическая концентрация равновесия» — это та концентрация фосфорной кислоты в исходной уксусной кислоте (в мг/л P_2O_5), при которой почва не отдает в раствор и не поглощает из него P_2O_5; у Демолона и Барбье она составляла, например, для 1% уксусной кислоты в условиях опыта 3,65 мг/л P_2O_5.

На основании сопоставлений показаний метода с результатами полевых опытов авторы установили, что при критической концентрации P_2O_5 менее 3 мг на 1 л почвы сильно нуждаются в P_2O_5; при критической концентрации между 3 и 30 мг/л почвы при интенсивной культуре умеренно реагируют на P_2O_5 и при критической концентрации более 30 мг на 1 л почвы не нуждаются в фосфорных удобрениях.

Величина критической концентрации, по Демолону и Барбье, характеризует степень насыщенности почв фосфорной кислотой; для почв, содержащих одинаковые запасы P_2O_5, критическая концентрация равновесия тем меньше, чем выше адсорбирующая способность почвы по отношению к P_2O_5.

Примечание. Для более точного определения «критической концентрации равновесия» Демолон и Барбье получили ряд вытяжек из почвы с уксусной кислотой, предварительно обогащенной возрастающим количеством P_2O_5 монофосфата аммония (от 0 до 50 мг/л P_2O_5); данные исходной концентрации P_2O_5 наносят на график по абсциссе, а конечной — по ординате; полученные точки соединяют, причем получают некоторую кривую; точка пересечения кривой с биссектрисой прямого угла в системе координат соответствует «критической концентрации равновесия». Ввиду того, что получаемые для разных почв кривые по своей форме мало отличаются от прямых линий, то с помощью двух точек уже можно определить с достаточной точностью «критическую концентрацию равновесия»; для этого наносят соответственно на график исходные и равновесные концентрации P_2O_5, найденные путем анализа. Полученные на графике две точки соединяют прямой линией. Точка пересечения этой прямой с биссектрисой прямого угла на графике соответствует «критической концентрации равновесия».

4. Метод Берд и Мерфи для прогноза потребности почв в фосфатах

Определение степени насыщения почв фосфором по Берд и Мерфи. Для прогноза потребности почв в фосфорных удобрениях авторы считают необходимым знать следующие величины:

1) количество P_2O_5, переходящее в 0,05 н. HCl, вытяжку из почвы при отношении $\frac{\text{почва}}{\text{раствор}} = \frac{1}{5}$ при 24-часовом настаивании суспензии;

2) изменение pH и растворимости фосфатов от подкисления;

3) степень насыщенности почв фосфатами;

4) общее содержание фосфора в почве.

Для вычисления степени насыщенности почв фосфатами авторы определяют количество P_2O_5, переходящей в 0,1 н. NaOH- вытяжку из почвы после и до насыщения почвы фосфорной кислотой; первая величина *а* (в миллиграммах PO_4 на 100 г почвы) составляет емкость адсорбции в отношении фосфатов, вторая *б* — количество наличной в почве адсорбированной P_2O_5; $\frac{б}{а}$ — степень насыщенности почвенных коллоидов фосфатами; (*а*—*б*) — адсорбционный дефицит. Индекс поглощения вычисляется из отношения

$$\frac{\text{адсорбционный дефицит}}{\text{общее количество } P_2O_5 \text{ в почве}}.$$

Для насыщения фосфатами почва настаивается в течение 15 часов с раствором KH_2PO_4(pH=4,5), содержащим около 3 мг PO_4 в 1 мл. Избыток KH_2PO_4 в почве до ее обработки NaOH отмывается дистиллированной водой. Дальнейшая обработка насыщенной фосфатами почвы или исходной 0,1 н. NaOH производится в течение 1 часа при отношении почва : раствор = 1:5.

В приведенных у авторов анализах адсорбционный дефицит достигал на почвах с высокой адсорбционной способностью 525 мг PO_4 на 100 г почвы.

На основании примененной методики авторы делят фосфаты почвы на две группы:

1) фосфаты почвы, растворимые в слабых растворах кислот (0,01 н. HCl);

2) фосфаты почвы, нерастворимые в кислотах, но способные к гидролизу при щелочной реакции или освобождающие фосфор при обмене анионов.

Доступность фосфатов первой группы зависит от концентрации P_2O_5 в растворе (в меньшей степени), от количества P_2O_5, переходящей в раствор при подкислении почвы, и от поверхности раздела между корневыми волосками и отдельными почвенными частичками.

Доступность растениям фосфатов, адсорбированных коллоидами почвы, зависит от степени насыщенности коллоидов фосфатами.

В работе показано успешное применение приведенных анализов для прогноза поведения фосфатов в почве [1].

5. Определение неорганических компонентов коагелей в почве по методу Тамма и гумусовых коллоидов по методу Гаардера (Gaarder)

Способность почв к фиксации и десорбции P_2O_5 зависит от содержания в ней активных $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ и $Mn^{\cdot\cdot}$ в связи с реакцией среды (pH), а также от наличия в большем или меньшем количестве коллоидно-дисперсных компонентов.

До настоящего времени нет удовлетворительных методов определения активной части этих компонентов почвы; поэтому исследователи ограничиваются определением общего их содержания и в первую очередь соотношения $\frac{SiO_2}{Fe_2O_3+Al_2O_3}$ в неорганической, коллоидной фракции почвы обычно по методу Тамма (Леммерманн, 1937).

Техника определения. 2—3 г почвы обрабатывают 100—150 мл кислого оксалата аммония при взбалтывании на холоду в течение 1 часа (или 2 часов по предложению Марель); после взбалтывания с экстрагирующей жидкостью ведут фильтрование (желательно через ультрафильтр) и промывание холодной дистиллированной водой, содержащей щавелевую кислоту; почва вместе с фильтром вторично экстрагируется 100 мл кислого оксалата аммония при тех же условиях [1]; соединенные экстракты и промывные воды смешивают, выпаривают

[1] Технику анализа P_2O_5 в 0,1 н. NaOH вытяжке из почвы см. при описании метода Дена (стр. 80—81).

Испытание метода Бэрд и Мерфи на красноземах и других кислых почвах нам показало, что этим методом удается охарактеризовать количественно размах явления адсорбции P_2O_5 в почве и формы фиксации P_2O_5 в разных условиях, например, в зависимости от pH среды.

в платиновой чашке досуха,[1] остаток прокаливают и сплавляют с $KHSO_4$. Сплав растворяют в крепкой соляной кислоте, затем прибавляют бромную воду для окисления $Fe^{\cdot\cdot}$ в $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (которое менее растворимо) с выпариванием на бане досуха. Сухой остаток растворяют в HCl, разбавляют небольшим количеством воды, фильтруют, промывают водой; на фильтре остается SiO_2, которая определяется весовым методом. В полученном фильтрате определяют $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ по Циммерману, сумму Fe + Al осаждают в виде основных уксуснокислых солей; Al определяют по разности (Тредвел).

Анализ щавелевокислых почвенных вытяжек, по данным Леммерманна, производят следующим образом: соединенные фильтраты досуха выпаривают в платиновой чашке; затем осторожным нагреванием удаляют из них соли аммония и постепенно повышают температуру до слабокрасного каления, пока весь уголь гумуса и щавелевой кислоты сгорит; тогда главную массу остатка переносят во вместительный платиновый тигель и сплавляют с содой, а прилипшую к платиновой чашке часть обрабатывают несколькими миллилитрами раствора соды, досуха выпаривают на водяной бане и затем нагревают до плавления соды (можно на паяльной горелке). Содержимое тигля и чашки растворяют в соляной кислоте и оба раствора смешивают. Кремнекислоту, железо, алюминий, марганец и, смотря по обстоятельствам, титан определяют в полученном растворе обычными методами.

Приготовление кислого оксалата аммония. 31,52 г щавелевой кислоты (от Кальбаума) и 62,1 г нейтрального оксалата аммония растворяют в 2,5 л воды; реакция этого раствора лежит при pH около 3,20—3,27 [2].

В результате взаимодействия почвы с реактивом Тамма получаются комплексные соединения алюминия, железа и кремния. После обработки с $KHSO_4$ щавелевокислые соединения разрушаются и переходят в состояние, растворимое в HCl ($K_2SiO_3 \cdot MgSiO_3$). При обработке с HCl K_2SiO_3 переходит в H_2SiO_3 и KCl, NaCl или NH_4Cl; все полуторокиси растворяются в HCl (кроме H_2SiO_3); после отфильтровывания SiO_2 и промывания осадка фильтрат и промывные воды соединяют; в них определяют R_2O_3, осаждая их уксуснокислым аммонием. После этого осадок R_2O_3 отфильтровывают, отмывают, снова растворяют в 10% HCl, развернув фильтр с осадком на воронке; после растворения объем раствора доводят до 200—300 мл; в одной половине фильтрата определяют Fe_2O_3 по Циммерману, а во второй — сумму полуторных окислов вместе с P_2O_5.

Кроме коллоидов SiO_2, Fe_2O_3 и Al_2O_3, в почве присутствуют и коллоиды гумуса; поэтому для более точного выявления соотношения между ацидоидной и базоидной частью почвы следует определить коллоиды гумуса.

Приведем описание учета коллоидов гумуса почвы по Гаардеру. Коллоиды гумуса почвы определяют или колориметрически или оксидиметрически в 10% NaOH-вытяжке, причем колориметрическое определение ведется по Свен Одену, оксидиметрическое — окислением с помощью $KMnO_4$ в кислом растворе.

Колориметрический метод основан на переводе гумуса почвенной пробы в Na-гумат, который сравнивается со стандартным гуматным раствором из Acidium huminicum. В зависимости от содержания в почве углерода кипятят от 0,5 до 15 г сухой почвы в 50 мл 10% NaOH в течение 10 минут в эрленмейеров-

---

[1] Для почв с очень высоким содержанием неорганических гелей, особенно с содержанием железа типа лимонита (ортштейн), рекомендуется проводить еще и третью экстракцию.

[2] Для сильно глинистых почв Тамм рекомендует реактив, имеющий pH=3,9. Состав реактива следующий: 17,77 г $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ + 3,154 г $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

Из почв с очень большим содержанием гелей, например ортштейн, по Леммерману рекомендуется делать вытяжку только насыщенным раствором кислого щавелевокислого калия (pH=2,2) (без щавелевой кислоты).

Тамм считает, что при глинистых почвах его реактивом затрагивается не только коллоидная часть почвы. По мнению И. Н. Антипова-Каратаева, в реактиве Тамма растворяются значительно и минералы, если степень их дисперсности повышена (растиранием).

К почвам, богатым карбонатами, данный метод в изложенном виде неприменим. Из таких почв прежде всего следует удалять карбонаты обработкой холодной 2% уксусной кислотой.

ской колбе (во избежание испарения в колбу вставляют плотно воронку, а в последнюю — фарфоровую чашку с холодной водой). После фильтрования 40% фильтрата (по объему) разбавляют до 200 мл. Из этого раствора (А) берут столько миллилитров, чтобы в 150 мл H_2O получить ту же окраску, как и в 150 мл образцового раствора.

Приготовление стандартного гуматного раствора. 0,4 г препарата гуминовой кислоты + 50 мл 10% NaOH кипятят 10 минут. После фильтрования и отмывания фильтрат доводят до 1 л. Взяв 10 мл и доведя до 150 мл, получают образцовый раствор. Расчет гуминовой кислоты (в виде Acidium huminicum) производится в г/кг почвы.

Оксидиметрическое определение гумуса по Кубель — Тиману. Берут 1—10 мл раствора (А), добавляют H_2O, 10 мл H_2SO_4 (1:1) и 50 мл 0,02 н. $KMnO_4$; объем доводят до 150 мл. H_2SO_4-содержащий раствор кипятят 10 минут. Избыток $KMnO_4$ разлагают щавелевой кислотой, а избыток последней оттитровывают раствором $KMnO_4$. Окисляемость почвы определяется в миллилитрах 0,01 н. $KMnO_4$ на 1 г почвы.

6. Определение органических и неорганических форм фосфора в почве

Разработка научно обоснованных методов определения так называемых «запасов» доступных растениям почвенных фосфатов, а также изучение сущности взаимодействия фосфатов с почвой требуют знания форм поглощения P_2O_5 в почве.

Если в отношении поглощения P_2O_5 в минеральной форме получен в последнее время ряд новых данных, то в отношении фосфорной кислоты, связанной с органическим веществом почвы, имеющиеся сведения совершенно недостаточны вследствие отсутствия вполне удовлетворительной методики для определения органической формы P_2O_5 в почве.

Для выделения органических форм P_2O_5 обычно применяют щелочные вытяжки (аммиачные и др.), в которые, как известно, кроме органического фосфора, переходят фосфаты R_2O_3, а также фосфаты Ca почвы. К недостаткам всех имеющихся методов нужно отнести следующие: 1) обычно вытяжки извлекают только часть органического фосфора почвы и 2) до сих пор нет удовлетворительного метода для разделения органической и минеральной формы P_2O_5, переходящих в щелочную вытяжку (о других частных недостатках в отдельных методах будет сказано при их описании[1]).

Перейдем к описанию отдельных методов по определению органического фосфора почвы.

а) *Метод Н. П. Карпинского и В. Б. Замятиной определения органического фосфора*

Метод этот (1935) основан на том, что при окислении органического вещества почвы перекисью водорода довольно значительная часть фосфора почвы делается растворимой в разбавленных кислотах, например в 0,05 н. HCl. Фосфор, «освобождающийся» при окислении органического вещества и определяемый по разности между фосфором, растворившимся в 0,05 н. HCl из окисленной почвы и неокисленной, представляет фосфор, связанный с органическим веществом почвы. В эту группу, по мнению автора, входят две формы (не разделяемые в условиях метода): 1) собственно органический фосфор, химически связанный с органическим веществом (соединения типа лецитинов, соединения типа нуклеопротеидов и др.); 2) фосфорная кислота, не входящая в состав гумуса, но связанная с ним по типу абсорбционных соединений не непосредственно, а через посредство полуторных окислов, дающих вместе с гумусом (а также с кремневой кислотой) органо-минеральный комплекс.

[1] Мы здесь не останавливаемся на методах выделения определенных форм фосфорноорганических соединений из почвы вследствие их громоздкости и потому малой пригодности при повседневных аналитических работах. В отношении этих методов ограничиваемся ссылкой на соответствующую литературу (Joshida).

Ход анализа. 1) Окисление почвы перекисью водорода. Навеску почвы в 5 г помещают в химический стакан емкостью 200 мл; приливают 25 мл 6% перекиси водорода и покрывают часовым стеклом. По прекращении энергичного выделения пузырьков углекислоты стаканы ставят в термостат, где поддерживается температура 50—60° во все время окисления.

По окончании видимой реакции между почвой и перекисью водорода (прекращение выделения пузырьков) часовое стекло со стакана снимают, и содержимое выпаривается до влажного состояния почв в том же термостате. Затем опять приливают 6% перекиси водорода и поступают, как указано выше, до тех пор, пока жидкость над почвой из буро-зеленоватой не сделается совершенно прозрачной, а сама почва не примет цвет материнской породы; тогда содержимое стаканов выпаривается и высушивается в термостате.

2) Извлечение P_2O_5 с помощью 0,05 н. HCl. Навеска окисленной почвы помещается на воронку с беззольным фильтром и промывается 0,05 н. HCl.

Для почв, богатых фосфором, собирается 1 500 мл фильтрата («основная порция») и затем еще 500 мл (контрольных). Для почв, бедных фосфором, достаточно 1 000 мл и еще 500 мл. В основной порции фильтрата проводится определение фосфорной кислоты нефелометрическим методом (по Лебедянцеву) и, кроме того, весовым методом (по Лоренцу); в контрольной же порции — только нефелометрически. Кроме того, аналогичным образом ведут промывание 0,05 н. HCl и определение P_2O_5 в 5-граммовой навеске первоначальной (неокисленной) почвы. Промывание как окисленной, так и неокисленной почвы 0,05 н. HCl следует считать законченным, если разница в содержании P_2O_5 в контрольных порциях (по 500 мл) фильтрата между окисленной и неокисленной почвой не превышает 0,002—0,003% от веса сухой почвы. В специальных опытах авторов метода и других исследователей показано, что извлекаемая в 0,05 н. (и даже в 0,2 н.) соляную кислоту фосфорная кислота практически вся минеральная.

3) Для вычисления количества минеральной фосфорной кислоты по разности между валовой и «органической» необходимо произвести определение валового фосфора, которое авторы рекомендуют провести по Лебедянцеву (см. выше, стр. 50—51).

4) Количество органического фосфора определяется по разности между количеством P_2O_5, извлекаемой 0,05 н. HCl из окисленной и из неокисленной почвы (для этого надо суммировать содержание P_2O_5 во всех порциях фильтрата).

По данным авторов метода, содержание фосфора, связанного с органическим веществом почвы, достигает в подзолистых и черноземных почвах значительных величин по отношению к валовому содержанию (свыше 50% всего фосфора). Особенно значительно содержание «органического» фосфора в целинном черноземе. Другое соотношение отмечено в образце каштановой почвы, где преобладает минеральный фосфор.

Необходимо обратить внимание на чистоту реактивов (H_2O_2 обычно содержит заметные количества P_2O_5; ее необходимо очистить; см. ниже.)

б) *Метод Дикмана и Тэрка (Dickmann and de Turk, 1938) по определению органического фосфора в почве*

Ход анализа. 4 навески почвы, по 1 г каждая, помещают в колбы Эрленмейера на 500 мл с отметкой на 200 мл. Каждая из пары является параллельным определением.

К одной паре колб добавляют по 15 мл перегнанной H_2O_2 (не содержащей P_2O_5) в каждую, затем приливают по 15 мл воды; колбы тщательно взбалтывают, чтобы смочить почву раствором, и ставят на кипящую водяную баню так, чтобы пар обогревал дно колбы. Колбы встряхивают вторично по прошествии 15 минут; после этого их снимают с бани, добавляют около 100 мл воды, 20 мл 2,0 н. H_2SO_4 и доводят, наконец, водой до 200 мл. Колбы закрывают пробкой, помещают в аппарат для взбалтывания; после одночасового взбалтывания фильтруют, наблюдая за тем, чтобы фильтрат был прозрачен. Часть фильтрата сливают в стакан на 250 мл и выпаривают на водяной бане до густого сиропа (сгущенная серная кислота).

Количество миллилитров фильтрата для выпаривания зависит от содержания P_2O_5 в растворе.

Автор рекомендует брать 10 мл фильтрата для почв, содержащих 0,06—0,10% P_2O_5, при 5 мл образцового раствора.

Выпаренный на бане фильтрат разбавляют водой до 50 мл, добавляют 1 каплю паранитрофенола и разбавленного аммиака (1:1) до тех пор, пока раствор станет темножелтым, затем приливают 2,0 н. H_2SO_4 в количестве, достаточном для того, чтобы обесцветить раствор (что доводит раствор до pH около 3).

После этого прибавляют 2 мл сульфат-молибденовой жидкости, взбалтывают, добавляют 3 капли $SnCl_2$ и снова взбалтывают. Раствор помещают для определения в 100-миллилитровые трубки Несслера.

Приготовление образцового раствора. Берут 5 мл образцового раствора (содержащего 5 частей P на 1 000 000 частей) в колбу Эрленмейера, добавляют NH_4OH и H_2SO_4, как и в испытуемый, и доводят до pH = 3 [при этом раствор уравнивается с испытуемым по содержанию $(NH_4)_2SO_4$][1].

Образцовый раствор, имеющий вдвое больший объем, чем испытуемый, разбавляют до 96 мл; к нему добавляют 4 мл сульфат-молибденовой жидкости и 6 капель $SnCl_2$; в результате объем жидкости доведен до 100 мл. Образцовый раствор переносят в градуированный цилиндр; второй градуированный цилиндр остается пока пустым.

Затем оба градуированных цилиндра Несслера (первый — с испытуемым раствором и второй — пустой) помещают вертикально над белой бумагой; после этого выливают стандартный раствор в пустой цилиндр Несслера до тех пор, пока окраска растворов выравнится; отсчетом в этом определении является количество миллилитров стандартного раствора, достаточного для уравнения степени окраски с испытуемым раствором. Окрашивание растворов идет по рецепту Труога (см. стр. 61).

Пересчеты. Если из общего количества P, найденного в 2,0 н. H_2SO_4-вытяжке из окисленной почвы (органический фосфор + минеральный фосфор, легко растворимый в слабых минеральных кислотах), вычесть количество P в 2,0 н. серпокислой вытяжке из неокисленной почвы, то разность укажет количество органического P во взятом аликвоте раствора, которое затем перечисляется на 100 г почвы (или в кг/га).

Для получения удовлетворительных результатов по этому методу необходимо обратить внимание на следующие три момента:

1) приготовление H_2O_2, не содержащей фосфора;

2) возможно полное разрушение органического вещества с переводом в раствор органического фосфора;

3) точный учет количества P в экстракте из почвы.

1. Приготовление H_2O_2, не содержащей фосфора. H_2O_2 перегоняется под разрежением в колбе Клайзена на 500 мл. Для этого в одно колено колбы через пробку вставляют стеклянный капилляр для предотвращения ударов при бурном кипении жидкости во время перегонки H_2O_2; кроме того, в стеклянную трубку другого колена вставляют термометр; отводную трубку из колбы Клайзена соединяют с холодильником Либиха. Дестиллят собирают в сухую колбу, соединенную с насосом через ртутный манометр и колбу-предохранитель. Дистилляция должна итти при температуре не выше 60°; для этого необходимо добиться разрежения (по показаниям манометра) в 25—35 мм; бо́льшая часть жидкости перегоняется и при меньшей температуре; концентрация дистиллята (по утверждению автора) обычно ниже концентрации исходного раствора H_2O_2 (20% вместо 30%); по автору, в течение 4—5 часов при слабом нагревании перегоняе-

[1] Нужно учесть, что количество $(NH_4)_2SO_4$ в образцовом растворе влияет на окраску; поэтому недостаточно готовить для целой серии определений один образцовый раствор, так как сравнение испытуемого раствора, требующего для нейтрализации только 5 капель аммиака (1:1), с образцовым раствором, к которому было добавлено, например, 40 капель аммиака, приводит уже к ошибочным показаниям. Можно достичь достаточной точности при дозировке $(NH_4)_2SO_4$ в образцовом растворе, если рассчитать количество капель аммиака, потребное для нейтрализации кислоты, и его удвоить. От прибавки кислоты в раствор окраска пропадает.

мой H_2O_2 в колбе Клайзена на водяной бане удается перегнать до 250 мл жидкости.

Перед перегонкой к H_2O_2 добавляют небольшое количество CaO для предотвращения перехода P в дистиллят.

Кроме перегонки при разрежении, возможно очистить H_2O_2 от P химическим путем, для этого P_2O_5 осаждается из разбавленного вдвое раствора H_2O_2 (около 15%) с помощью углекислого бария ($BaCO_3$) в виде $Ba_3(PO_4)_2$. Избыток бария осаждается небольшим избытком серной кислоты (по метил-оранжу) при нагревании; избыток серной кислоты оттитровывается баритом или известковой водой.

Эта процедура повторяется 2 раза. В последнем случае избыток серной кислоты осаждают известковой водой (по метил-оранжу).

2. Для возможно полного окисления органического вещества почв с помощью H_2O_2 достаточно добавить 15 мл 20% H_2O_2 даже для почв с максимальным содержанием органического вещества.

При добавке H_2O_2 к сухой почве с дальнейшим выпариванием раствора досуха значительная часть освобождающегося при этом фосфора вновь поглощается. В условиях описанной выше методики фиксация имела значение в случае почв, богатых активными полуторными окислами (см. ниже метод Д. Ф. Соколова).

3. Точности анализа на P_2O_2 часто мешает наличие в растворе H_2O_2, препятствующей развитию синей окраски. H_2O_2 нельзя разрушить выпариванием раствора досуха, так как P улетучится раньше, чем H_2SO_4. Поэтому фильтрат выпаривают до небольшого объема в присутствии сгущенной H_2SO_4 в растворе; H_2O_2 при этом разрушается без потери P; рекомендуется все растворы (испытуемые и образцовые) нагревать на бане во избежание разницы в условиях для развития окраски, что имеет место, если нагревать только растворы с H_2O_2; pH раствора играет некоторую роль, но в условиях методики особых осложнений не вызывает.

Из приведенных авторами метода данных видно, что чем больше в почве органического вещества, тем больше обнаруживается в ней органического фосфора, но отношение $\frac{\text{органическое вещество}}{\text{органический фосфор}}$ колеблется в разных почвах от 109 до 200.

Реактивы

1) *Разбавленная H_2SO_4.* Крепкая серная кислота разбавляется в 17,5 раза, в результате получается 2,0 н. H_2SO_4 (титр ее проверяется щелочью).

2) *Сульфат-молибденовый раствор.* 25 г молибденовокислого аммония растворяют в 200 мл воды, нагретой до 60°; полученный раствор фильтруют; 275 мл концентрированной H_2SO_4 разбавляют до 800 мл. Обе жидкости охлаждают, затем медленно добавляют раствор молибденовокислого аммония (взбалтывая) к раствору H_2SO_4; после охлаждения раствор разбавляют водой до 1 л.

3) *Раствор хлористого олова.* 25 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 100 мл концентрированной HCl (кислоту, если нужно, при растворении хлористого олова нагревают); раствор разбавляют до 1 л и в случае его мутности фильтруют в бутыль с тубусом, имеющим приспособление с капельницей у дна. На поверхность раствора хлористого олова помещают 10-миллилитровый слой белого минерального масла, благодаря чему хлористое олово не изменяется в течение 6 месяцев.

Используя метод Карпинского-Замятиной по окислению почвы перекисью водорода, Д. Ф. Соколов нашел в разных почвах от 28 до 85% органического фосфора; в случае почв, богатых R_2O_3, Д. Ф. Соколов предложил предварительно насыщать их SiO_2 или Na_2SiO_3.

в) *Метод Д. Ф. Соколова определения органического фосфора почвы*

Техника определения. Навеска почвы в 3 г окисляется 6% H_2O_2 (20—30 мл); в случае краснозема автор рекомендует к 2 г почвы добавлять 2 г H_2SiO_3; смесь трижды обрабатывается 50 мл H_2O_2 с выпариванием каждый раз

на водяной бане досуха. Как окисленная, так и неокисленная почва обрабатываются 500 мл 0,05 н. HCl. В полученных фильтратах определяют P_2O_5 и по разности судят о содержании органической формы фосфора в почве.

Продажная перекись водорода, по данным автора, содержит 0,4 мг P_2O_5 в 1 мл; поэтому ее приходится очищать (для чего ее перегоняют при разрежении, равном 20 мм ртутного столба; очистка химическая с $Ba(OH)_2$, по мнению Соколова, труднее.

г) *Метод Эмерсона (Emerson) определения органического фосфора в почве*

Для определения органического фосфора в почве готовится щелочная (2% аммиачная) вытяжка при одночасовом взбалтывании и при отношении $\frac{\text{почва}}{NH_4OH} = \frac{1}{4}$; после этого центрифугируют для получения прозрачного экстракта; применяя другие реактивы, вытяжку после центрифугирования обогащают аммонием, добавляют к прозрачному фильтрату достаточно NH_4Cl для получения 5% раствора; P_2O_5 в экстракте осаждают избытком магнезиальной смеси (см. стр. 43) после 3-часового отстаивания прозрачный раствор сливают, осадок отфильтровывают и промывают водой со следами магнезиальной смеси; затем осадок собирают 150 мл воды и добавляют крепкой азотной кислоты из расчета 8 мл на 100 мл исходного раствора, нейтрализуют аммиаком, концентрируют при разрежении до 125 мл, добавляют 5—8 мл крепкой азотной кислоты и 100 мл раствора молибденовокислого аммония (приготовление см. стр. 42), помещают на водяную баню и держат 15 минут при 60° и затем 2 часа при комнатной температуре; после фильтрования осадок отмывают от кислоты азотнокислым аммонием, растворяют в 2% растворе аммиака, затем добавляют 20 г NH_4Cl и 50 мл магнезиальной смеси, оставляют стоять 3 часа, фильтруют, растворяют в HNO_3 и выпаривают досуха для обезвоживания SiO_2. После этого P_2O_5 можно определить объемным методом, как и в случае определения общего фосфора в почве.

д) *Метод Дена (Dean) определения неорганической и органической формы P_2O_5 в почве*

Навеска в 5 г почвы помещается в стакан на 150—200 мл и обрабатывается 100 мл 0,25 н. раствора NaOH в течение 15—20 часов в термостате при 95°. Затем содержимое стаканов переносят в мерные колбы на 500 мл и настаивают 24 часа. Отстоявшийся желтый совершенно прозрачный щелочной фильтрат сифонируют в химические стаканы или в эрленмейеровские колбы на 500 мл. В щелочном экстракте определяется общий и минеральный фосфор; по разности между общим и минеральным фосфором определяют фосфор органический.

В остатке почвы определяется кислотнорастворимый фосфор.

Анализ щелочного экстракта

Определение минеральной формы фосфора. 1) К 75 мл отстоявшегося щелочного экстракта добавляют 2 мл 6 н. раствора H_2SO_4 и нагревают до свертывания органического вещества. Свернувшийся гумус отфильтровывают в 100-миллилитровую мерную колбочку; осадок на фильтре промывают в колбу небольшими порциями горячей воды и затем колбу доводят до метки.

2) 50—75 мл фильтрата (после свертывания гумуса) помещают в эрленмейеровскую колбу на 150 мл, добавляют на кончике ножа животного угля (промытого кислотой), несколько минут встряхивают и затем фильтруют в 100 миллилитровую мерную колбу через фильтр с синей обмоткой. Фильтр и колбочку смывают небольшими порциями горячей дистиллированной воды, затем содержимое мерной колбы доводят до метки. Фильтрат после обесцвечивания должен быть совершенно прозрачным.

3) В обесцвеченной вытяжке определяют Р минеральный по Трюогу (см. стр. 61—62).

Определение общего количества фосфора. Для определения общего количества фосфора берут 25—50 мл щелочного экстракта, помещают в платиновую чашку и выпаривают на водяной бане с 2 мл 10% $Mg(NO_3)_2$. Остаток прокаливают в муфеле в течение 1 часа. После прокаливания остаток растворяют в 25 мл 0,5 н. H_2SO_4 и дигестируют на кипящей водяной бане от 1 до $1^1/_2$ часов (до полного растворения осадка). Содержимое чашки переносят в 100-миллилитровую мерную колбу; далее определяют P_2O_5 по Труогу.

Определение кислотнорастворимого Р. Для определения кислотнорастворимого фосфора используют почву после экстракции с NaOH. Для этого оставшуюся в колбе суспензию (после сифонирования) тщательно нейтрализуют 1 н. раствором HCl до pH=7 по бромтимолбляу. Полученную суспензию фильтруют через бюхнеровскую воронку и промывают 3—4 раза раствором 0,5 н. NaCl; после этого почву + фильтр переносят в бутыли на 500 мл и взбалтывают 1 час с 250 мл 0,5 н. H_2SO_4, фильтруют и в части фильтрата определяется P_2O_5 по Труогу.

Необходимые реактивы:

1) NaOH 0,25 н.; 2) H_2SO_4 6 н. и 0,5 н.; 3) $Mg(NO_3)_2$ 10%; 4) HCl 1,0 н.; 5) NaCl 0,5 н.; 6) бромтимолбляу; 7) животный уголь (или кизельгур).

Ввиду того, что высокоосновные фосфаты кальция практически мало растворяются в NaOH (в отличие от $CaHPO_4$), этим методом отчасти удается их отделить от фосфатов железа и алюминия и органических фосфатов, которые в условиях метода в значительной части переходят в щелочную вытяжку (сюда же частично перейдет и $CaHPO_4$). Для более полного выделения органических фосфатов рекомендуется провести повторное выщелачивание почвы с NaOH, а также предварительно удалить поглощенные $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Mg^{\cdot\cdot}$ из почвы (путем ее обработки избытком ацетата натрия). Метод этот нуждается в некоторой доработке (например, в отношении разделения минеральной и органической фракции Р в щелочном экстракте, в отношении влияния температуры на выход органической фракции фосфора почвы), но и в описываемом варианте дает возможность ближе подойти к вопросу о формах фосфатов в почве. Метод по сравнению с другими менее громоздок и технически более прост.

в) *Метод Фишера и Томаса определения форм неорганического фосфора в почвах*

Авторами предложен метод разделения фосфора почвы на четыре группы по степени его растворимости в буферных растворах:

А) аморфные и мелкокристаллические фосфаты Ca, Mg и Mn;

Б) аморфные фосфаты Al и Fe;

С) фосфаты, поглощенные гидроокисями, а также присутствующие в форме апатита.

По разности между содержанием валового Р и первых трех групп определяют количество Р, присутствующего в почве в виде кристаллических $FePO_4$ и $AlPO_4$.

Для разделения почвенных фосфатов на вышеуказанные четыре группы авторы обрабатывали почвы следующими буферными растворами с двумя разными значениями pH:

1) Буферный раствор, имеющий pH=2; в качестве реактива применяют 0,3% раствор $KHSO_4$ в 0,002 н. H_2SO_4 (pH=1,95—1,97); опыты показали, что при применении этого раствора вытяжка из почв, содержащих даже 10% CaO, меняет pH только на 0,35.

2) Буферный раствор, имеющий pH=5, является раствором ацетата, содержащим 3,6 мл концентрированной уксусной кислоты и 19,04 г ацетата натрия на 1 л; pH этого раствора колеблется в пределах 4,98—5,02; от прибавления этого раствора к почве с 20% CaO, по данным авторов, реакция вытяжки меняется только на 0,3 pH.

Таким образом, вытяжки из почв с этими буферными растворами имеют весьма близкое равновесное pH с исходными.

Ход анализа. 3 навески по 2 г воздушно-сухой почвы, пропущенной через сито в 20 мешь (0,8 мм), помещают в колбу Эрленмейера на 750 мл. К двум из трех колб добавляют по 400 мл первого буферного раствора с pH=5; в третью колбу добавляют 400 мл второго буферного раствора; колбы закрывают пробками и взбалтывают. Время соприкосновения раствора с почвой точно выдерживается; через полчаса после прибавки раствора содержимое первой колбы быстро фильтруют через фильтр диаметром 12,5 см в колбу на 250—300 мл; собирание фильтрата прекращают через $^3/_4$ часа после прибавления раствора к почве (т. е. через $^1/_4$ часа после окончания взбалтывания). В части фильтрата колориметрически определяют P по методу Труога[1] (см. стр. 61—62).

Вторую колбу взбалтывают в течение 2 часов; после этого производят фильтрование; собирание фильтрата заканчивают в течение 15 минут. Таким образом, время соприкосновения почвы с растворами в первом случае равно $^3/_4$ часа, во втором — 2 $^1/_4$ часа. В части фильтрата определяют P_2O_5, как и из первой колбы.

Взбалтывание третьей колбы, содержащей почву, облитую буферным раствором с pH = 2, проводят в течение 2 $^3/_4$ часа и фильтруют также в течение $^1/_4$ часа (общее время соприкосновения почвы с раствором в этом случае — 3 часа).

Авторы метода считают, что ацетатный буферный раствор с pH=5 за $^3/_4$ часа его соприкосновения с почвой переводит в раствор все фосфаты Ca, Mg и Mn, $Ca_3(PO_4)_2$, $Mg_3(PO_4)_2$ и $Mn_3(PO_4)_2$ (т. е. фракцию A; см. выше) и лишь небольшие количества (1—2%) аморфных $FePO_4$ и $AlPO_4$ (фракция B).

При утроении времени взаимодействия почвы с тем же ацетатным буферным раствором (т. е. за 2 $^1/_4$ часа) растворяется уже двойное количество фосфора из аморфных $FePO_4$ и $AlPO_4$; таким образом, ацетатная вытяжка дает возможность различать в почве две последовательные группы фосфатов: A и B (см. выше). Общее количество P, которое вышелачивается из почвы при ее трехчасовой обработке вторым буферным раствором (0,3% $KHSO_4$ в 0,002 н. H_2SO_4), автор делит на три группы: группа A, содержащая аморфные и мелкокристаллические фосфаты Ca, Mg и Mn; группа B, содержащая аморфные фосфаты Fe и Al; группа C, содержащая адсорбированный почвой P и P апатита.

Для расчета наличного количества P каждой фракции авторы на основании проведенных опытов с искусственными препаратами и разными почвами предлагают принять следующие соотношения:

в первую вытяжку с pH=5 за $^3/_4$ часа переходят: группа $A + \frac{B}{11}$;

во вторую вытяжку с pH=5 за 2 $^1/_4$ часа переходят: группа $A + \frac{B}{5.5}$;

в третью вытяжку с pH=2 за 3 часа переходят: группа $A + \frac{6B}{11} + \frac{C}{20}$.

Таким образом, после соответствующего алгебраического подсчета можно по данным трех вытяжек определить наличие P в каждой группе.

На основании данных вегетационных опытов авторы дают оценку питательного значения первых трех групп фосфора (A, B, C); оказалось, что чем больше в почве групп B и в особенности C, тем сильнее они нуждаются в фосфорных удобрениях и тем отзывчивее на внесение этих удобрений.

Авторы указывают, что сопоставление данных содержания в почвах разных неорганических форм P с данными вегетационного опыта по отзывчивости почв на P_2O_5 (на фоне KN) дало (на 22 почвах) вполне совпадающие результаты.

7. Методы определения подвижных форм фосфора карбонатных почв[2]

Выделение и определение подвижных форм фосфора на карбонатных почвах имеют свои особенности, вытекающие из своеобразных свойств этих почв; наиболее характерными из этих свойств по С. А. Кудрину являются: бедность этих

[1] При определении P_2O_5 в ацетатной вытяжке применяют раствор сульфат-молибденовокислого аммония, содержащий 370 мл концентрированной серной кислоты на 1 л вместо 280 мл.

[2] Составлено И. П. Сердобольским.

почв гумусом, высокое содержание карбонатов, доходящее до 20—30% и выше от веса почвы, насыщенность поглощающего комплекса ионами Ca, высокая буферность, слабощелочная или щелочная реакция, достаточно большое содержание валового фосфора при ничтожном содержании растворимых форм его и способность почв к поглощению фосфора вносимых удобрений. Все эти свойства обусловливают несколько отличный от других почв характер и состав почвенных фосфатов.

По Мак-Джоржу (McGeorge), фосфор в карбонатных почвах присутствует в виде карбонат-апатита $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3$ и весьма небольших количеств фосфатов алюминия и железа. Карбонат-апатит обладает наименьшей растворимостью при pH около 8,0—8,5. При слабокислой и даже нейтральной реакции почвы карбонат-апатит достаточно хорошо усваивается растениями, но в присутствии избытка углекислого кальция растворимость его резко понижается, и он трудно усвояется растениями. Фосфор карбонатных почв Армении, по Г. С. Давтяну, находится по большей части в формах, не усвояемых растениями апатитов и вкраплений фосфорсодержащих минералов в силикатах и алюмо-силикатах; более растворимая часть фосфатов этих почв состоит из карбонат-апатита, небольших количеств фосфатов алюминия, железа, дикальций-фосфата и органического фосфора. Присутствие карбонатов, повышая pH почвы, с одной стороны, уменьшает общую растворимость фосфатов кальция, с другой стороны—переводит их в формы, хуже усвояемые растениями. Поэтому, несмотря на наличие в карбонатных почвах большого количества валового фосфора, растения на них часто испытывают фосфорное голодание.

Предложенные разными авторами методы определения подвижных форм фосфатов в карбонатных почвах можно разделить на следующие группы по характеру применяемых вытяжек: а) кислотные вытяжки, б) вытяжки водой, насыщенной углекислотой, в) щелочные вытяжки.

а) *Кислотные вытяжки*

Метод Зигмонда (Sigmond)

Метод основан на вытеснении фосфора почвы азотной кислотой с таким расчетом, чтобы конечная кислотность вытяжки после взбалтывания почвы с азотной кислотой была близка к 0,01 н., т. е. чтобы равновесная реакция была близка к pH=2. Автор отмечает, что с увеличением содержания в почве карбонатов фосфаты почвы становятся менее доступными растениям; поэтому он предлагает не один, а несколько показателей (табл. 3) для определения потребности почв в фосфорнокислых удобрениях в зависимости от содержания в почве карбонатов (т. е. от ее основности).

Определение основности почвы. 25 г почвы (при высоком содержании карбонатов — 5 г) кипятят со 100 мл воды и 20 мл 1 н. азотной кислоты. Если после кипения вытяжка не будет кислой (проба на лакмус), то снова добавляют 20 мл 1 н. азотной кислоты и снова кипятят. Добавление порций кислоты и кипячение повторяют до тех пор, пока вытяжка не станет ясно кислой. Почву вместе с раствором переносят в мерную колбу на 500 мл, доливают до метки водой и фильтруют. 50 мл фильтрата титруют 0,1 н. щелочью и вычисляют количество миллилитров 1 н. азотной кислоты, которое должно нейтрализоваться 100 г почвы; это количество миллилитров кислоты носит название «основности» почвы. Если для анализа было взято 25 г почвы, добавлено на растворение карбонатов b мл 1 н. азотной кислоты и на титрование 50 мл вытяжки пошло a мл 0,1 н. щелочи, то основность будет равна: $4(b-a)$ мг-экв. на 100 г почвы. Если почвы было взято m г, то основность составит $\frac{100(b-a)}{m}$ мг-экв.

Приготовление вытяжки. 25 г почвы помещают в литровую колбу, заливают ее 300 мл воды и добавляют следующие количества миллилитров 1 н. азотной кислоты: а) при основности менее 70 мг-экв. — 20 мл; б) при основности от 70 до 300 мг-экв. число миллилитров кислоты, равное четверти основности; в) при основности более 300 мг-экв. добавляют кислоты на 10—20 мл меньше четверти основности.

После того как бурное выделение углекислого газа после прибавления кислоты прекратится, литровую колбу доливают до черты, взбалтывают еще раз 30 минут и фильтруют. Конечная кислотность фильтрата обязательно проверяется путем титрования 25 мл фильтрата 0,1 н. щелочью. Умножая число миллилитров щелочи, потраченное на титрование, на 4, получают конечную кислотность, которая при строго 0,01 н. концентрации конечного раствора должна равняться 10. Автор метода считает допустимым колебания конечной кислотности в пределах от 5 до 15. Если конечная кислотность все же окажется менее 5 или более 15, то взбалтывание почвы с раствором для получения кислой вытяжки повторяют, изменив количество кислоты, исходя из полученных выше данных конечной кислотности.

Определение P_2O_5. 800 мл фильтрата выпаривают, добавив 50 мл разведенной ($10^0{}_0$) азотной кислоты; отделяют кремнекислоту выпариванием с крепкой соляной кислотой, сухой остаток обрабатывают разведенной азотной кислотой и фильтруют. В фильтрате определяют P_2O_5 по методу Лоренца (см. стр. 43). Полученное количество P_2O_5 пересчитывают в миллиграммы на 100 г почвы.

Определение нуждаемости почвы в фосфорнокислых удобрениях производят, пользуясь табл. 3, следующим образом.

Таблица 3

Показатели нуждаемости почв в P_2O_5 по Зигмонду

	Основность в мг-экв. на 100 г почвы	Количество мг P_2O_5 на 100 г почвы	
		среднее	максимальное
Группа I	15—22	5,5	6,0
Группа II . . .	22—45	13,0	30,0
Группа III . . .	45—70	27,6	45,0
Группа IV . . .	70—300	36,4	60,0
Группа V	Более 300	49,1	72,0

Если содержание P_2O_5 в миллиграммах на 100 г почвы окажется меньше количеств, показанных в табл. 3 как среднее (например, для почв, отнесенных по основности к группе III, менее 27,6 мг, для почв I группы менее 5,5 мг и т. д.), то почва должна быть отнесена к категории остро нуждающихся в фосфорнокислых удобрениях. Если содержание P_2O_5 в почве по данным анализа окажется больше количества, показанного в таблице как среднее, но меньше максимального, то следует ожидать положительного действия фосфорнокислых удобрений, и, наконец, если количество P_2O_5 почвы будет превышать количество P_2O_5, показанное в таблице как максимальное, то положительное действие фосфорнокислых удобрений на данных почвах будет сомнительным.

Метод Зигмонда (Sigmond) в модификации Синягина

Автор приспособил метод Зигмонда к проведению массовых анализов, заменив метод Лоренца определения фосфора колориметрическим. Для предупреждения перехода в вытяжку больших количеств кальция, мешающих колориметрированию, автор заменил азотную кислоту серной.

Техника анализа. 5 г воздушно-сухой почвы, просеянной через 1-миллиметровое сито, обрабатывают 20 мл 1 н. серной кислоты и суспензию кипятят 2—5 минут. Последовательное добавление порций серной кислоты и кипячение продолжают до тех пор, пока реакция суспензии после кипячения не станет ясно кислой (по лакмусу). После кипячения суспензию переносят в мерную колбу на 500 мл и доводят до метки водой. Вытяжку фильтруют и 50 мл ее титруют 0,1 н. раствором едкого натра. По данным титрования рассчитывают основность почвы, т. е. количество миллилитров 1 н. серной кислоты или мг-экв., необходимое для нейтрализации 100 г почвы.

Для приготовления почвенной вытяжки 5 г почвы помещают в мерную колбу на 200 мл, приливают 150 мл воды и 1 н. серную кислоту в следующих количествах: при основности почв, равной от 70 до 300 мг-экв., вносят столько миллилитров 1 н. H_2SO_4, сколько ее пошло при установлении основности; при основности же выше 300 мг-экв. количество миллилитров 1 н. H_2SO_4 убавляют против указанного на 0,5—1 мл.

После прекращения выделения углекислого газа колбу заливают водой, взбалтывают 30 минут на ротаторе и оставляют на ночь (14—16 часов). На другой день устанавливают конечную кислотность вытяжки титрованием 20 мл вытяжки 0,1 н. раствором едкого натра; если кислотность вытяжки не выходит за границы 1—3 мл на титруемый объем, то в вытяжке определяют колориметрически P_2O_5.

Метод был проверен в лаборатории Всесоюзного научно-исследовательского хлопкового института на почвах Ташкентского и Сталинского районов Средней Азии (серозем и луговые почвы) В. П. Мачигиным. Автор пришел к выводу, что применение метода более целесообразно при изучении крупных массивов с различными почвенными типами или резко отличными друг от друга почвенными разностями. Применение же этого метода при изучении небольших однородных массивов, отдельных полей колхоза и пр. нецелесообразно, так как в этих случаях метод не показывает существенной разницы в содержании фосфатов отдельных полей и недостаточно четко разграничивает поля, получившие разные дозы фосфорнокислых удобрений.

Особых, отличных от предложенных Зигмондом показателей определения потребности почв в фосфорнокислых удобрениях автор метода не приводит.

б) *Углекислотные вытяжки*

Метод Дирксa и Шеффера

Метод основан на вытеснении фосфора почвы раствором бикарбоната кальция, насыщенным углекислотой.

Техника определения. К 30 г почвы прибавляют 1 г $CaCO_3$ и 75 мл раствора углекислоты при концентрации, эквивалентной 80 мл 0,1 н. едкого натра (проверка по Винклеру).[1] Почву взбалтывают на ротаторе в продолжение 1 часа, раствор немедленно отфильтровывают и P_2O_5 определяют колориметрически. Для этого к 30 мл фильтрата прибавляют 0,5 мл молибденового раствора и 0,5 мл 1% раствора хлористого олова, приготовляемого перед каждым опытом заново. После прибавления реактивов интенсивность синей окраски измеряется через 5 минут путем сравнения ее с окраской стандартных растворов.

Молибденовый раствор. Смешивают равные объемы концентрированной серной кислоты и 10% раствора молибденовокислого аммония.

Стандартные растворы P_2O_5. Основной стандартный раствор готовят растворением 0,272 г фосфорнокислого калия KH_2PO_4 (приготовленного по Зеренсену) в 1 л воды. Основной раствор содержит 142 мг P_2O_5 в 1 л.

Для приготовления стандартных растворов берут 1 мл, 2 мл и т. д. до 10 мл основного раствора и доводят до 1 л. Таким образом, стандартные растворы будут содержать:

Растворы	P_2O_5 в мг/л	Растворы	P_2O_5 в мг/л
№ 1	0,142	№ 6	0,852
№ 2	0,284	№ 7	0,994
№ 3	0,426	№ 8	1,136
№ 4	0,568	№ 9	1,278
№ 5	0,710	№ 10	1,420

[1] Проверка содержания CO_2 в растворе по Винклеру (L. Winkler): 100 мл испытуемого раствора помещают в бесцветную, со стеклянной притертой пробкой колбочку (или цилиндр) емкостью около 125 мл, имеющую круговую метку уровня жидкости на 100 мл. В колбу добавляют 1 мл 1% раствора фенолфталеина и титруют при взбалтывании 0,1 н. раствором едкого натра до слаборозового окрашивания, сохраняющегося в течение 5 минут (см. Кольтгоф).

К 30 мл каждого стандартного раствора добавляют по 0,5 мл молибденовокислого раствора и 0,5 мл свежеприготовленного хлористого олова, после чего ими пользуются для сравнения окраски.

В окрашенных вытяжках сравнение интенсивности окраски производят в компараторах, помещая перед пробиркой стандартного раствора пробирку с вытяжкой, а перед испытуемым раствором — пробирку с водой.

Содержание P_2O_5 в вытяжке определяется номером стандартной пробирки, интенсивность окраски которой соответствует интенсивности окраски вытяжки.

На основании данных многочисленных полевых опытов авторы дали следующую таблицу содержания P_2O_5 в почвах, определяемого по описываемому методу, которое обеспечивает высокий урожай культур:

	№ пробирки		№ пробирки
Рожь	4	Ячмень	6
Овес	4	Картофель	6
Пшеница	6	Сахарная свекла	8

Дозировку удобрений автор рекомендует производить по следующей таблице:

Таблица 4

Дозировка фосфатов на основании результатов анализа почвы по Диркеу и Шефферу

Наименование сельскохозяйственных культур	Количество P_2O_5 кг/га, вносимое с удобрениями			
	№ пробирок			
	1—2	2—4	4—6	6—8
Рожь	72	54—27	—	—
Овес	72	54—27	—	—
Пшеница	72—54	54—36	36—27	—
Ячмень	72	54—27	27	—
Картофель по фону 250 ц/га навоза (60 кг P_2O_5)	54	36	18	—
Сахарная свекла по фону 250 ц/га навоза (60 кг P_2O_5)	72	54—36	36	36—18
Сахарная свекла по фону 400 ц/га навоза (100 кг P_2O_5)	36	27—18	18	—

Если полученные при анализе величины окажутся выше приведенных в таблице числовых показателей (выше 8 мг P_2O_5), то надо полагать, что подвижные формы фосфатов имеются в почве в таких количествах, что на ближайшие 2 года почва обеспечена фосфатами и фосфорнокислое удобрение является излишним для всех перечисленных культур.

Метод углекислотных вытяжек в модификации Союз НИХИ (см. Мачигин)

Вытеснение фосфора почвы производится водой, насыщенной углекислотой, а определение P_2O_5 — колориметрическим методом.

Аппаратура. Для взбалтывания почвы с водой, насыщенной углекислотой, употребляют мерные цилиндры Лысенко (для отстаивания нефтепродуктов) емкостью по 1 л. Нижняя часть цилиндра конусообразная и заканчивается сужением, на которое надевается короткая каучуковая трубка с зажимом. Ток углекислоты пропускают через тонкую стеклянную трубку, опущенную в цилиндр сверху и входящую концом в суженную часть цилиндра. Проходящий ток углекислоты перемешивает суспензию, и почва не оседает, а находится во взвешенном состоянии. Газ, поступающий из баллона, для очистки пропускают через

две промывные склянки Тищенко, одна из которых содержит раствор марганцовокислого калия, другая — дистиллированную воду (см. рис. 3).

Ход анализа. Цилиндры заполняют почвой (10 г) и водой в отношении 1 : 100; ток углекислоты пропускают 2 часа. После прекращения тока углекислоты суспензию сливают через нижний конец цилиндра на воронки для фильтрования, опущенные в эрленмейеровские колбы; колбы помещают непосредственно под цилиндрами. Во избежание выпадения фосфорнокислого кальция при фильтровании и в фильтрате последний подкисляют 0,5—1 мл 10% серной кислоты. К 10—40 мл вытяжки, в зависимости от ожидаемого количества фосфатов, прибавляют 2—3 капли насыщенного водного раствора β-динитрофенола и титруют 10% раствором соды до слабожелтого цвета. Определение P_2O_5 производят колориметрически по методу Дениже в модификации Цинцадзе.

Метод был с успехом применен при агропочвенных исследованиях Аккавакской агротехнической станции НИХИ и совхоза Дальверзин. Метод отчетливо улавливает дозировку вносимых фосфорнокислых удобрений.

Определение фосфорной кислоты по методу Дениже в модификации Цинцадзе.

Реактивы

1) *Реактив MoO_3.* В фарфоровой чашке помещают 60 мл серной кислоты уд. веса 1,1785, прибавляют 3,01 г MoO_3 (или эквивалентное количество молибденовой кислоты), при перемешивании кипятят до полного растворения MoO_3 и переносят в колбу, содержащую 300 мл воды, при взбалтывании. Охлаждают и доводят водой до 400 мл.

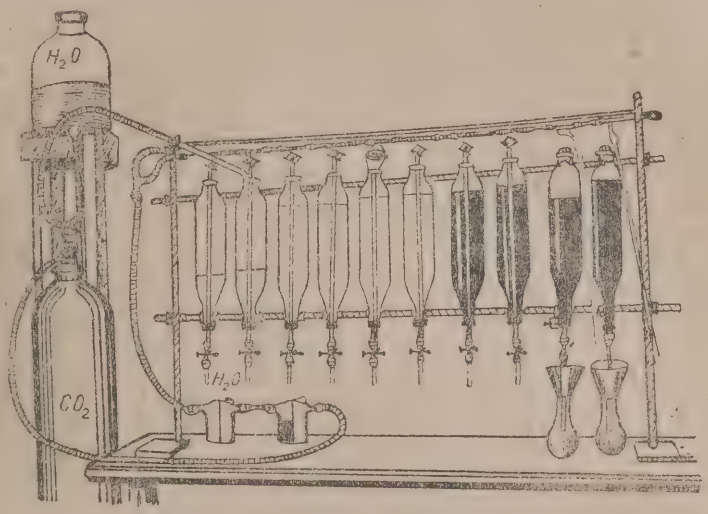


Рис. 3. Прибор для получения углекислых вытяжек из почвы

2) *Раствор хлористого олова.* К 0,51 г $SnCl_2 . 2H_2O$ прибавляют 100 мл воды и сильно взбалтывают. Раствор немного мутен; годен лишь в день приготовления.

3) *Насыщенный водный раствор β-динитрофенола.*

Ход анализа. Берут от 1 до 40 мл испытуемого раствора (содержание P_2O_5 должно быть от 0,0005 до 0,2 мг), помещают его в мерную колбу на 50 мл и нейтрализуют 1% раствором соды или 1% раствором серной кислоты в присутствии 3 капель динитрофенола до слабожелтой окраски. Прибавляют 2 мл реактива MoO_3, доливают до 50 мл водой и взбалтывают. Затем прибавляют 0,5 мл раствора хлористого олова и через 5 минут сравнивают окраску с окраской приготовленных таким же путем образцовых растворов. Развитие окраски в испытуемом и образцовом растворе должно производиться всегда одновременно.

в) *Углещелочные вытяжки*

Метод Даса (Das S.)

1% раствор K_2CO_3. Метод основан на выделении из карбонатных почв фосфатов железа и алюминия и органических соединений фосфора, растворимых в 1% растворе углекислого калия.

Ход анализа. 100 г воздушно-сухой почвы, просеянной через двухмиллиметровое сито, встряхивают 24 часа на ротаторе с 1 л 1% раствора углекислого калия. Вытяжку отсасывают, добавляют к ней азотной кислоты почти

до нейтральной реакции и окончательно нейтрализует небольшим количеством соляной кислоты. Фосфор осаждают в виде фосфорно-молибденовокислого аммония (определение P_2O_5 в щелочной вытяжке см. при описании метода Дена.)

Всесоюзным методическим совещанием при ВИУАА в 1935 г. метод Даса рекомендован для определения потребности карбонатных почв в фосфорнокислых удобрениях.

Метод Даса в модификации А. Шафибекова (Закавказский НИХИ)

Автор предлагает уменьшить время взбалтывания почвенной суспензии и использовать колориметрический способ определения P_2O_5.

Техника определения. 5 г воздушно-сухой почвы, растертой и просеянной через одномиллиметровое сито, заливают 50 мл $1^0/_0$ углекислого калия, взбалтывают 4 часа на ротаторе и затем отстаивают 24 часа. Для обесцвечивания обычно окрашенного фильтрата к 5—20 мл его приливают 2 мл серной кислоты (150 мл серной кислоты уд. в 1,84 доводят до 1 л) и 4 мл 0,5 н. марганцовокислого калия. Кипятят 2 минуты и к горячему раствору для обесцвечивания непрореагировавшего $KMnO_4$ добавляют 1 мл $10^0/_0$ раствора глюкозы. Затем вытяжку охлаждают, добавляют 2 капли насыщенного водного раствора β-динитрофенола и титруют $10^0/_0$ раствором соды до слабожелтого окрашивания. Определение P_2O_5 производят колориметрически, по методу Денижe, модификация Цинцадзе (описание метода Цинцадзе, см. стр. 87).

Метод дал хорошие результаты при испытании на 993 образцах карбонатных почв Средней Азии (Ташкент, Союз НИХИ).

Индексов потребности почв в фосфорнокислых удобрениях по данным метода автор не приводит.

Метод Даса в модификации Б. П. Мачигина

Вытяжки, получаемые раствором $1^0/_0$ K_2CO_3, имеющего pH немного выше 10, бывают почти всегда окрашенными, что мешает колориметрированию. Поэтому автор предложил для получения вытяжек $1^0/_0$ раствор углекислого аммония $(NH_4)_2CO_3$, имеющего pH=9 и дающего по большей части неокрашенные вытяжки.

5 г воздушно-сухой почвы, просеянной через одномиллиметровое сито (определение можно производить и из почв с полевой влажностью[1]), помещают в колбу Эрленмейера и заливают 100 мл $1^0/_0$ раствора углекислого аммония. Колбу встряхивают (вручную) около 5 минут и отстаивают 18—20 часов. За время отстаивания производят еще одно 5-минутное встряхивание колбы. После отстаивания колбы вновь встряхивают и суспензию фильтруют. Если вытяжка окажется окрашенной, ее обесцвечивают марганцовокислым калием так же, как указано в описании модификации А. Шафибекова. Обесцвеченную вытяжку титруют $10^0/_0$ раствором соды с 2 каплями насыщенного водного раствора индикатора β-динитрофенола, и определяют P_2O_5 по Денижe в модификации Цинцадзе (см. стр. 87).

Метод был проверен на сероземах и на луговых карбонатных почвах Средней Азии СоюзНИХИ на 660 почвенных образцах. Показания метода хорошо характеризуют дозировку вносимых фосфорнокислых удобрений.

Индексов потребности почв в фосфорнокислых удобрениях автор не приводит.

---

[1] В этом случае навеску почвы берут, исходя из влажности почвы, определяемой наощупь, согласно следующей таблице:

Влажность в %	6	10	14	18	22	26	30
Навеска в г	5,3	5,5	5,7	5,9	6,1	6,3	6,5

ЛИТЕРАТУРА

Бобко Е. В. и Маслова А. Л., «Доступность фосфорита растениям в зависимости от свойств почв. «Труды НИУ», № 39, 1926.

Замятина В. Б., Определение органического фосфора в почве, «Вестник с.-х. науки» Агротехника, № 1, 1941.

Кирсанов А. Т., Упрощенное химическое определение потребности почв в фосфорнокислых удобрениях, «Бюллетень ЛОВИУАА», в. 38, 1931.

Кошельков П. Н., Применение коллодиевых мешков в качестве простейших ультрафильтров при лабораторных исследованиях, «Химиз. соц. земледе.», № 4, 1937.

Лебедянцев А. Н., Нефелометрический способ определения фосфорной кислоты в удобрениях, растениях и почве, «Труды Шатиловской с.-х. опытной станции», в. 4, 1922.

Леммерманн О., Методы почвенных исследований. Русский перевод с дополнениями С. С. Ярусова и А. П. Крючковой, М. 1937, стр. 50—53, 91, 96—97.

Маслова А. Л. и Добротворская О. М., К методике определения потребности почвы в фосфорнокислых удобрениях. «Удобрение и урожай», № 4, 1930, стр. 276—283.

Мачигин Б. П., Сравнительное изучение методов определения подвижных фосфатов в карбонатных почвах Средней Азии. Сборник Союз НИХИ. Вопросы физики, химии, мелиорации почв и удобрения хлопчатника, 1939.

Пуже и Шушак, Колориметрическое определение фосфорной кислоты, «Журн. опытн. агрон.», т. X, стр. 129, 1909.

Соколов Д. Ф., Определение органически связанного фосфора в почвах, «Почвоведение», № 3, 1940.

Тредвел Ф., Курс аналитической химии. Весовой и объемный анализ, 1931.

Шафибеков А. Б. Усовершенствованный метод определения P_2O_5 в карбонатных почвах. «Изв. Азербайджанского с.-х. ин-та», № 2, 1935.

Шмук А. и Курило М. Колориметрическое определение фосфорной кислоты, «Научно-агрон. журн.», 3, 153, 1926.

Arrhenius O., Die Phosphatfrage. «Ztschr. f. Pflanz., Düng. u. Bodenk.», A, Bd. XIV, H.4/5, S. 189—194, 1929.

Bertrand. Bull. de la Soc. Chim. XXVII, 851, 1902.

Burd John S. a. Murphy H. F., The use of chemical data in the prognosis of phosphate deficiency in soils. «J. Hilgardia», v. XII, № 5, 1939.

Das S., An improved method for the determination of available phosphoric acid of soil. «Soil Sci.», v. 30, №. 1, 33—49, 1930.

Dean L. A., An attempted fractionation of the soil phosphorus. «J. agric. sci.», v. XXVIII, p. 2, pp. 234—245, 1938.

Demolon A. et Barbier G. Fixation et mobilisation de P_2O_5 dans les limons. Comptes rend. Acad. d. Sci., t. CLXXXIX, N. 27, 1929.

Denigés G., Réaction de coloration extrêmement sensible des phosphates et des arséniates. «Comptes rend. Acad. sci.», 171, 802, 1920.

Dickmann S. R. a. de Turk E. E., A method for the determination of the organic phosophorus of soils. «Soil sci.», v. XLV, 1, p. 29—40, 1938.

Dirks B. u. Scheffer F., «Landw. Jahrb.», 67, 779, 1928; 71, 73, 1930.

Egner H., Köhler G. u. Nydahl F., Die Laktatmethode zur Bestimmung leichtlöslicher Phosphorsäure im Ackerboden. Lantbrucks Högskolans Annales», v. VI, S.253—298, Upsala, 1938.

Eisenberger E. u. Przybylski H. F. Mikrokolorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure in eisenhaltigen Bodenauszügen. «Bodenkunde u. Pflanzenernährung», 17 (62), 252, 1940.

Emerson P., Soil characteristics. A field and laboratory guide, New York, 1925.

Fischer I., Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure mittels der Phosphor-Molybdenblau-Methode und deren Anwendung auf Pflanzenaschen. «Ztschr. f. Pflanz., Düng. u. Bodenk»., Bd. XXXIII, 192, 1934.

Fischer R. A. a. Thomas P., The determination of the forms of inorganic phosphorus in soils. «J. Amer. soc. of agr.», v. XXVII, N. 11, 1935.

Gaarder T., Die Bindung der Phosphorsäure im Erdboden, I, Nr. 14, 1930 u. II, Nr. 18, Bergen, 1935.

Hibbard P., Estimation of plant available phosphate in soil. «Soil sci.», XXXV, 1935.

Hibbard P. L., Factors influencing phosphate fixation in soils. «Soil sci.», v. XXXIX, No 5, pp. 337—358, 1935.

Joshida R. K., Studies on organic phosphorus compounds in soil; isolation of inositol. «Soil. sci.», v. 50, No 2, pp. 81—90, 1940.

Kleinmann H. u. Parguitz F. «Biochem Ztschr.», 185, 47, 1927.

Kober P. a. Egerer G., «J. Amer. chem. soc.», v. 37, p. 2373, 1915.

Lesch W. Die Bestimmung der zitronensäurelöslichen P_2O_5 auf kolorimetrischen Wege. «Ztschr. f. Pflanz., Düng. u. Bodenk.», A, Bd. 21, H. 3/4, 1931.

Lohse H. W. a. Runke G. N., Studies on readily soluble phosphate in soli. «Soil sci.», v. 35, pp. 437—457 and 459—468, 1933.

van der Marel H. W., A study on the cation and anion adsorption of tropical and dutch soils, 1935.

Nemec A. «Fortschritte der Landwirtschaft», Jahrg. 3, H. 20, S. 919, 1928.

Nemeč A., Lanik I. u. Koppova Anna, Vergleich der kolorimetrischen Bestimmung der zitratlöslicher Bodenphosphorsäure nach den Permanganatverfahren und nach der Methode Arrhenius.
Kolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung der zitratlöslichen Bodenphosphorsäure. «Ztschr. f. Pflanz., Düng. u. Bodenk.», A. Bd. 21, H. 3/4, S. 231, 1931; Bd. 18, H. 5/6, S. 315, 1930.
Parker F. W. a. Fudge I. F., Soil phosphorus studies. «Soil sci.», 24. 109, 1927.
Rheinwald H. u. Constantin G., Ueber eine Einrichtung zur Durchführung der Laktatmethode von Egner zur Bestimmung leichtlöslicher Bodenphosphorsäure. «Bodenk. u. Pflanzenern., 16, 1—16, 1939.
Sigmond A., Verhandlungen der II Komiss. der Intern. Bodenk. Gesellschaft, T. A, S. 146, 1929.
Warren R. G. a. Pugh A. I., The colorimetric determination of phosphoric acid. «Journ. of agric. sci.», 20, 532, 1930.
Wrangell W., Die Bestimmung der wasserlöslichen Bodenphosphorsäure. Verh. der IV Komission Intern. Gesellsch. für Bodenkunde, Berlin, 1930.
Wrenshall C. L. a. Mc Kibbin R. R., A comparison of some methodes used in extracting soil phosphates, with a proposed new method. Journ. Amer. soc. of Agric., v. 27, № 7, p. 511—518, 1935.

Ф. В. ТУРЧИН

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ ОБЕСПЕЧЕННОСТИ ПОЧВ УСВОЯЕМЫМ КАЛИЕМ

I. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОСТУПНОГО РАСТЕНИЯМ КАЛИЯ ПРИ ПОМОЩИ ЛИМОННОКИСЛЫХ ВЫТЯЖЕК

Применение лимоннокислой вытяжки для определения содержания усвояемых питательных веществ в почве впервые было предложено Дайером (B. Dyer) в 1894 г.

Так как в то время было принято думать, что питательные вещества почвы переходят в растворимое состояние под влиянием кислых корневых выделений растений, представленных, главным образом, органическими кислотами, то Дайер задался целью подобрать для химического определения доступных питательных веществ такой реактив, который по своему растворяющему действию соответствовал бы степени кислотности корневых выделений растений.

Дайер определил общую титруемую кислотность горячей водной вытяжки из измельченных корней различных растений. Оказалось, что определенная таким путем кислотность корней растений в среднем составляет в пересчете на водородный ион 0,013%. Этой величине кислотности соответствует 0,91% лимонная кислота. Для практических целей определения усвояемых питательных веществ Дайер предложил 1% лимонную кислоту. Хотя то обоснование, которое в свое время дал этому методу Дайер, в настоящее время и не может быть принято, тем не менее применение лимоннокислых вытяжек для определения потребности почвы в калии и в фосфоре весьма широко распространено.

Существует несколько модификаций метода лимоннокислой вытяжки.

1. Оригинальный метод Дайера в модификации, принятой в Роттамстеде

200 г почвы помещают в бутыль, куда вводится 2 л 1% раствора лимонной кислоты. Почва подвергается воздействию 1% раствора лимонной кислоты в течение 7 дней при температуре 15° при многократном ежедневном встряхивании; всего за 7 дней вытяжка встряхивается 400 раз.

По истечении указанного срока вытяжка фильтруется; для определения калия берут 500 мл вытяжки (что соответствует 50 г почвы), помещают в платиновую чашку и выпаривают досуха; сухой остаток озоляется при слабом накаливании, растворяется (после озоления) в соляной кислоте, выпаривается досуха, осторожно прокаливается и выщелачивается водой. Определение калия производится кобальтнитритным методом. Почва считается достаточно обеспеченной калием, если в 100 г ее содержится 10 мг K_2O, растворимого в лимонной кислоте.

2. Метод Кенига-Газенбеймера

Четыре навески почвы по 50 г каждая помещают в бутыли для встряхивания на 500 мл, заливают 1% лимонной кислотой до метки (500 мл) и встряхивают в продолжение 1 часа. Затем раствор оставляют стоять на ночь и на следующий день встряхивают еще раз в продолжение 1 часа. Вытяжку фильтруют; полученные фильтраты сливают в одну склянку и из общего количества берут пробу в 1 800 мл. Проба выпаривается и озоляется. Остаток после озоления растворяют

в соляной кислоте и фильтруют. Фильтрат после осаждения серной кислоты хлористым барием и щелочных земель углекислым аммонием и аммиаком выпаривается досуха. Аммонийные соли удаляются при слабом прокаливании, после чего определяется калий в виде перхлората.

Авторы метода считают, что почвы, содержащие 16 мг K_2O на 100 г почвы, вполне обеспечены усвояемым калием. Почвы, содержащие до 8 мг K_2O на 100 г почвы, характеризуются весьма высокой потребностью в калии, содержащие от 8 до 12 мг K_2O — умеренной потребностью, от 12 до 16 мг K_2O — сомнительной и более 16 мг K_2O — отсутствием потребности в калии.

3. Метод Леммерманна-Фрезениуса

80 г почвы взбалтывают с 800 мл 1% раствора лимонной кислоты в первый день в продолжение 2 часов, а на второй день еще раз в продолжение 1 часа. 500 мл фильтрата выпаривают в платиновой чашке досуха, а затем осторожно озоляют сухой остаток при слабом прокаливании. Определение калия проводится обычно кобальтнитритным методом. Показатель потребности почв в калии — 15 мг K_2O на 100 г почвы. Если содержание лимоннорастворимого калия в почве не достигает указанной величины, то это значит, что данная почва не обеспечена усвояемым калием. При определении лимоннорастворимого калия на карбонатных почвах необходимо предварительно разложить карбонаты, о чем см. ниже.

Небольшие количества карбонатов (до 0,3% $CaCO_3$) практически не влияют на результаты исследования, и в этом случае можно обойтись без предварительного разложения карбонатов. Если содержание $CaCO_3$ в почве превышает 0,3%, то необходимо соответственно увеличить количество лимонной кислоты или же разложить карбонаты разбавленной соляной кислотой.

Из приведенного описания различных модификаций метода лимоннокислых вытяжек видно, что основное различие между этими модификациями заключается в продолжительности времени взаимодействия между почвой и растворителем; соотношение же $\frac{\text{почва}}{\text{растворитель}}$ и концентрация лимонной кислоты в различных модификациях метода приняты одни и те же.

Были проведены многочисленные исследования по изучению пригодности метода лимоннокислых вытяжек для определения потребности почвы в калийных удобрениях. В результате этих исследований в общем можно притти к выводу, что данные, полученные этим методом, могут быть характеризованы как весьма условные.

Исследования самого Дайера показали, что его метод дает согласованные результаты с данными полевых и вегетационных опытов, проведенных в Роттамстеде.

Христенсен и Иепсен (H. R. Christensen и S. T. Jensen) (1930), исследуя образцы почв из длительных опытов, нашли, что в большинстве случаев содержание лимоннорастворимого калия в почве не соответствует действительной степени обеспеченности почвы калием.

Диркс и Шеффер (Dirks и Scheffer, 1928) провели обширные исследования по сравнению показаний лимоннокислого метода с данными вегетационных опытов и метода проростков по Нейбауэру.

Результаты определения усвояемого калия посредством 1% раствора лимонной кислоты не совпали ни с данными вегетационного опыта, ни с данными, полученными по методу проростков Нейбауэра.

Исследования по сравнению показаний лимоннокислой вытяжки с данными полевых опытов были проведены Шюлером (Schüler).

Показания лимоннокислого метода не дали удовлетворительного совпадения с результатами полевых опытов.

Газенбеймер и Балкс (J. Hasenbäumer и R. Balks) (1927) изучали влияние длительной культуры растений на баланс лимоннорастворимого калия в почве. Опыты проводились в специальных ящиках в течение 5 лет. Определялось со-

держание лимоннорастворимого калия в почве до и после опыта, а также учитывался вынос калия с урожаем растений.

Результаты опытов следующие:

Содержание лимоннорастворимого калия в почве:	Число миллиграммов K_2O на 100 г почвы
В начале опыта	10,8
В конце опыта	6,2
Убыль лимоннорастворимого калия за 5 лет опыта	4,6
Вынос калия с урожаем растений за 5 лет опыта	28,5

Убыль в содержании лимоннорастворимого калия выразилась в значительно меньших величинах, чем вынос калия с урожаем растений. Таким образом, с одной стороны, лимоннорастворимый калий, повидимому, не полностью доступен растениям, с другой же стороны — растения в значительной степени могут использовать другие источники калия в почве. Сравнение показаний лимоннокислого метода с результатами определения поглощенного калия в почве (Маслова) показало, что абсолютные величины, полученные по лимоннокислому методу, значительно понижены по сравнению с соответствующими величинами поглощенного калия; следовательно, лимоннокислая вытяжка извлекает только какую-то долю поглощенного калия. Вместе с тем лимоннокислая вытяжка, повидимому, извлекает частично и необменный калий. То обстоятельство, что в лимонной кислоте могут растворяться самые различные соединения калия, доступность которых растениям весьма неодинакова, делает метод лимоннокислых вытяжек не надежным для характеристики степени обеспеченности почвы действительно усвояемым калием. Этот метод может быть использован только для характеристики отдельных почв внутри какого-либо одного небольшого района, при близком их химическом и механическом составе и при близком агротехническом уровне.

В заключение укажем, что величина показателей в миллиграммах K_2O на 100 г почвы, ниже которых почва считается недостаточно обеспеченной калием, не является постоянной и меняется в зависимости от почвенно-климатических и агротехнических условий. Ниже приведено сопоставление показателей, которые были даны различными авторами для лимоннокислого метода (табл. 5).

Таблица 5

Сопоставление показателей обеспеченности почв калием по данным разных авторов

Автор	Год	Страна	Лимоннорастворимый калий (мг K_2O/100 г почвы)
B. Dyer	1894	Англия	5
Wood и Berry	1905	Англия	10
W. R. Dunlop	1915	Гвиана	6
Mc Georg	1924	Гавая	23
J. König	1929	Вестфалия	16
O. Lemmermann и Fresenius	1927	Северная Германия	15

II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОСТУПНОГО ДЛЯ РАСТЕНИЙ КАЛИЯ ПРИ ПОМОЩИ СЛАБЫХ РАСТВОРОВ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

При обработке почвы слабым раствором минеральной кислоты в вытяжку переходит, повидимому, бо́льшая часть обменного калия, а также в некотором количестве необменный калий из почвенных минералов — мусковита, биотита и т. п.

1. Метод Фрапса (Fraps, 1924)

Метод основан на определении количества калия, переходящего в раствор при обработке почвы 0,2 н. раствором азотной кислоты при температуре 40°.

100 г почвы обливают в бутыли (емкостью 2,25 л) 1 000 мл 0,2 н. HNO_3.

Бутыль помещают на 5 часов в водяную баню, нагретую до 40°, и взбалтывают при этом через каждые полчаса. Температуру в бане поддерживают все время на уровне 40°. Вытяжку фильтруют. После того как фильтрат остынет, из него берут 800 мл и выпаривают до небольшого объема; сгущенную таким образом вытяжку переносят в маленькую чашку, прибавляют 20 мл 10% HCl и выпаривают досуха на водяной бане. Остаток высушивают в воздушной бане (избегая излишнего перегревания, при котором может произойти разложение солей железа), прибавляют к нему горячей воды и 5 мл HCl и фильтруют, промывая остаток на фильтре горячей водой. К фильтрату прибавляют 15 мл HCl, выпаривают до небольшого объема и определяют в нем содержание калия хлороплатинатным методом.

Применительно к анализу карбонатных почв Фрапс считает излишним вводить дополнительное количество HNO_3 для нейтрализации карбонатов.

Только в том случае, если почва нейтрализует более 85% взятой для приготовления вытяжки 0,2 н. раствора азотной кисоты, автор признает необходимым при оценке результатов анализа принять во внимание карбонатность почвы.

Извлекаемый по описанному методу из почвы калий автор называет «активным» калием.

По мнению автора, определение активного калия технически проще, чем определение обменного калия, при почти равной точности обоих методов.

Автор сравнивал вынос калия из почвы двумя последовательными урожаями кукурузы и сорго в условиях вегетационных опытов с количеством активного калия, определяемого указанным здесь методом. В этих опытах были получены сравнительные данные для 329 образцов почв, причем оказалось, что между содержанием активного калия и выносом калия с двумя урожаями имеется вполне удовлетворительная корреляция (коэффициент корреляции $r = 0{,}89$).

Проверка метода Фрапса в опытах Кирсанова дала хорошие показания для этого метода. Количество растворимого калия по Фрапсу оказалось несколько выше, чем количество подвижного калия по Кирсанову.

2. Метод Кирсанова

Метод основан на определении количества калия, переходящего в раствор при обработке почвы 0,2 н. соляной кислотой.

15 г средней пробы почвы, просеянной через сито в 1 мм, взбалтывают в течение 1 часа на ротаторе с 75 мл 0,2 н. HCl, после чего дают почве отстояться в течение 1 часа. Раствор фильтруют, 50 мл фильтрата досуха выпаривают в чашке на водяной бане в присутствии 5 мл концентрированной NHO_3, смачивают остаток концентрированными HNO_3 и HCl (прибавляя по 10 капель той и другой кислоты по стенкам чашки так, чтобы смыть находящийся на них осадок) и прокаливают его в течение 3 минут над горелкой, не доводя чашку до красного каления. Когда чашка остынет, осадок растворяют в 25 мл воды, взмучивая его с помощью стеклянной палочки с каучуковым наконечником. Полученный раствор фильтруют через небольшой фильтр в совершенно сухой стаканчик. Из фильтрата для определения калия берут 20 мл и выпаривают в небольшой чашке на водяной бане до 1—2 мл; не снимая чашки с бани прибавляют туда же 1 мл кобальтнитритного реактива и оставляют чашку на бане до тех пор, пока содержимое в результате выпаривания до объема 0,5—1,0 мл не перейдет в сиропообразное состояние. После остывания прибавляют 5 мл 10% раствора уксусной кислоты и осадок отфильтровывают через тигель, перенося его с помощью стеклянной палочки 3—4 небольшими порциями воды. Предварительно перед фильтрованием осадка в тигель вкладывают сначала крупные, а затем мелкие волокна асбеста и три раза промывают его водой при отсасывании, после чего для более

сильного уплотнения асбеста просасывают воздух. Фильтрование осадка сначала производят при небольшом разрежении (слегка приоткрывая край водоструйного насоса), а затем при более сильном разрежении, обеспечивающем скорость фильтрации в 80—100 капель в минуту. Под конец вытекающий фильтрат должен быть совершенно бесцветным.

Промытый осадок вместе с асбестом переносится небольшими порциями воды в эрленмейеровскую колбу емкостью на 100 мл, после чего туда же прибавляют от 10 до 15 мл (в зависимости от величины осадка) насыщенного раствора $NaHCO_3$. Затем колбы ставят на кипящую водяную баню и оставляют здесь до тех пор, пока асбест полностью не обесцветится, а раствор не окрасится в зеленый цвет. Обычно для этого достаточно 10-минутного нагревания на водяной бане. Во время стояния на бане колбочки встряхивают не менее трех раз. При слишком долгом стоянии на бане раствор и асбест окрашиваются в коричневый цвет, что ведет к преуменьшенным показаниям. После остывания в колбу прибавляют 10—15 мл 20% H_2SO_4 (соответственно количеству прибавленного $NaHCO_3$) и по окончании выделения CO_2 дают небольшой избыток точно отмеренного титрованного раствора 0,05 н. $KMnO_4$; нагревают содержимое колб до 50—60°, прибавляют избыток точно измеренной титрованной 0,05 н. щавелевой кислоты и титруют обратно перманганатом. Количество калия на 100 г почвы вычисляется по формуле:

$$\left[K = (\text{мг на 100 г почвы}) = \frac{(A - B) \cdot 100}{2{,}5\ C}\right],$$

где A — количество миллилитров 0,05 н. $KMnO_4$; B — количество миллилитров 0,05 н. $C_2H_2O_4$; C — количество почвы в граммах, соответствующее взятой для анализа части вытяжки.

При определении калия одновременно ведут работу с двумя контрольными пробами, с равным количеством асбеста и $NaHCO_3$; количество $KMnO_4$, пошедшее на титрование контрольных проб, вычитают из величины $A - B$.

По данным автора, показатели в этом методе близко совпадают с показателями для метода проростков Нейбауэра. В частности, при содержании в 0,2 н. HCl вытяжке более 15 мг калия на 100 г почвы при культуре ячменя не нуждаются в калийных удобрениях.

Автор считает, что его метод пригоден главным образом для подзолистых почв. Для черноземов степень обеспеченности почвы калием, повидимому, лучше определяется путем обработки почвы нейтральными солями (1,0 н. NH_4Cl).

Следует указать, что аналитическое определение калия в вытяжке, полученной при обработке почвы 0,2 н. HCl, может быть проведено с неменьшим успехом при помощи других методов анализа калия (колбальтнитритные методы Drushel, Milne).

Применение слабых растворов минеральных кислот (0,2 н. HNO_3, 0,2 н. HCl и т. п.) для определения степени обеспеченности почвы усвояемым калием имеет тот общий недостаток, что минеральные кислоты, даже при небольшой их концентрации, растворяют менее доступные растениям калийсодержащие силикаты: так как в кислотную вытяжку наравне с поглощенным обменным калием переходит также и менее усвояемый калий силикатов, то в результате показания метода кислотных вытяжек обычно выше, чем соответствующие показания для обменного калия. По данным А. Л. Масловой, количество калия, переходящего в слабую солянокислую вытяжку (0,05 н.) выражалось почти для всех изучавшихся образцов почв в значительно бо́льших величинах, чем содержание поглощенного калия.

По данным А. Щукиной и Е. Вагановой, метод определения подвижного калия почвы путем обработки ее 0,2 н. HCl (по Кирсанову) применительно к карбонатным почвам дал повышенные показания по сравнению с методом извлечения калия раствором 1,0 н. NaCl. Для выщелоченных черноземов показания обоих сравниваемых методов были близкими.

III. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОСТУПНОГО РАСТЕНИЯМ КАЛИЯ ПУТЕМ ОБРАБОТКИ ПОЧВЫ РАСТВОРОМ НЕЙТРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ (ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОГО КАЛИЯ)

Еще О. Кельнер (1887) в результате своих исследований пришел к выводу, что поглощенный калий почвы является источником калийного питания растений. Кельнер брал 370 г почвы, смешивал это количество почвы с песком и высаживал на этот субстрат 22 растения гороха. Содержание поглощенного калия во взятой для опыта почве после уборки растений (через 6 недель) снизилось с 0,2208 г до 0, 1612 г, т. е. на 0,0596 г. Вынос же калия из почвы с урожаем опытных растений, как это показали соответствующие анализы, составлял 0,0592 г. Следовательно, в данном опыте растения усваивали только поглощенный калий. Для определения поглощенного калия Кельнер обрабатывал почву насыщенным раствором хлористого аммония.

Значительно позже Франс (1929) показал, что растения, повидимому, могут усваивать и необменный калий.

Так, например, вынос калия из почвы с двумя последовательными урожаями растений в условиях вегетационных опытов составлял примерно 50% общего количества поглощенного калия, первоначально содержащегося в почве (до опыта). Вместе с тем фактическая убыль обменного калия в почве после окончания опыта составляла всего 50% количества калия, усвоенного растениями. Следовательно, 50% усвояемого растениями калия приходится за счет необменных форм. В опытах Гоглянда и Мартина (D. R. Hoagland and J. C. Martin; 1933) также было показано, что растения могут использовать и необменный калий, как это видно из следующих данных (табл. 6):

Таблица 6

Использование растениями обменного и необменного калия (по данным Гоглянда и Мартина)

Почва	Содержание калия в почве в мг K_2O/100 г почвы		Вынос калия четырьмя последовательными урожаями растений в мг K_2O/100 г почвы	
	обменного	необменного	обменного	необменного
30	14	2250	12	17
38	39,5	560	21	24
36	8,5	900	3,2	7,8
37	6,0	600	0,0	3,0

Однако при трактовке результатов этих опытов, нам кажется, нельзя упускать из виду то обстоятельство, что необменный калий в почве под влиянием воздействия корней растений и других факторов мог в течение опыта переходить частично в обменную форму.

Ностиц (A. Nostitz, 1922) применял почву, из которой был предварительно удален обменный калий путем вытеснения его 5% NH_4NO_3, в качестве источника калия в вегетационных опытах с ячменем, люпином, овсом, гречихой и рожью.

Эти опыты показали, что на почве, лишенной обменного калия, растения погибали в результате калийного голодания. К противоположному результату пришел в своих опытах К. К. Гедройц (1930), который получал удовлетворительные урожаи овса, горчицы и гречихи на богатой черноземной почве, из которой предварительно был удален обменный калий. Однако Гедройц не исключает той возможности, что калий ввиду несовершенства методики его вытеснения не был все-таки абсолютно вытеснен из почвы, а поэтому оставшиеся количества его могли еще удовлетворить потребность растений в калии. В другой своей более поздней работе (1932) К. К. Гедройц делает категорический вывод, что источниками питательных катионов для растений служат обменные катионы.

Этот же вывод вытекает из работ целого ряда других исследователей, и в настоящее время можно считать установленным, что содержание обменного

калия является наиболее надежным показателем степени обеспеченности почвы усвояемым калием.

При выборе того или иного метода для определения обменного калия в почве следует иметь в виду, что на результаты определения в значительной степени влияет природа применяемого для вытеснения калия раствора нейтральной соли, ее концентрация и время взаимодействия.

Наиболее полное вытеснение калия из поглощающего комплекса имеет место при последовательной обработке почвы раствором нейтральной соли.

При однократной обработке, в ряде случаев, особенно на почвах, богатых калием, не происходит полного вытеснения калия. Однако ввиду громоздкости и длительности метода последовательного вытеснения обменного калия для практических целей определения степени обеспеченности почвы калием обычно достаточно однократного взаимодействия почвы и растворителя. Все же в тех случаях, когда полученные методом однократной обработки данные вызывают какое-либо сомнение, необходимо произвести проверочные исследования методом последовательной обработки почвы раствором нейтральной соли.

1. Метод определения обменного калия путем последовательной обработки почвы раствором хлористого аммония (метод К. К. Гедройца)

При этом методе навеска почвы обрабатывается последовательно то или другое число раз 1,0 н. раствором хлористого аммония до полного вытеснения всех почвенных катионов, способных к обмену.

Ход анализа. 10—25 г средней пробы почвы (в зависимости от содержания в ней поглощенного калия) помещают в склянку или эрленмейровскую колбу; приливают 100—240 мл 1,0 н. раствора хлористого аммония (53,5 г NH_4Cl в 1 л раствора), взбалтывают в течение нескольких минут и отфильтровывают через фильтр диаметром около 14 см. Когда жидкость вся отфильтруется, переносят почву из склянки или эрленмейеровской колбы на фильтр 1,0 н. раствором хлористого аммония и продолжают промывку почвы на фильтре таким же хлористым аммонием, приливая последний из промывалки в таком количестве, чтобы он каждый раз покрывал почву в воронке слоем около 1 см толщиной, и давая каждый раз жидкости из воронки полностью стечь. Обработку хлористым аммонием заканчивают, когда проба фильтрующейся жидкости покажет полное отсутствие кальция, при этом пробу на кальций (с насыщенным раствором щавелевокислого аммония) производят вначале с небольшим количеством фильтрата (1—2 мл), а когда такое количество перестанет давать реакцию на кальций, то проба производится с бо́льшим объемом фильтрата.[1]

Для определения калия необходимо прежде всего удалить хлористый аммоний, количество которого по сравнению с калием огромно. К. К. Гедройц рекомендует для этого следующий способ. Полученный фильтрат выпаривается досуха на водяной бане в фарфоровой чашке (не меньше 12 см); к выпариваемой жидкости предварительно прибавляют около 25 мл концентрированной азотной кислоты (уд. в. 1,4). К полученному сухому остатку прибавляют снова немного концентрированной азотной кислоты, чтобы получилась жидкая кашица, закрывают чашку покровным стеклом и ставят на кипящую водяную баню; когда бурная реакция окончится, стекло отодвигают и содержимое выпаривают досуха;

---

[1] Если промывание почвы на воронке приходится вести с продолжительными перерывами, то во избежание поднятия и выползания хлористого аммония из воронки следует перед перерывом промыть немного почву на воронке водой. Во время перерыва воронку покрывают сверху часовым стеклом, чтобы по возможности уменьшить подсыхание почвы и поднятие солей.

Для того чтобы вытеснить обменный калий из почвы по возможности меньшим количеством хлористого аммония, К. К. Гедройц рекомендует поступать таким образом: навеску почвы помещают в фарфоровую чашку, смачивают приблизительно полуторным количеством 1,0 н. раствора хлористого аммония, тщательно перемешивают стеклянной палочкой и переносят на фильтр; остатки почвы смываются из чашки на тот же фильтр небольшими порциями хлористого аммония; эти порции сливают на фильтр после того, как ранее налитая на фильтр жидкость полностью отфильтровывается. В дальнейшем поступают, как описано выше.

затем снова смачивают сухой остаток концентрированной кислотой, покрывают чашку стеклом и т. д. Такой обработкой после некоторого числа смачиваний азотной кислотой и выпаривания можно разрушить весь хлористый аммоний конец разрушения узнается по ничтожной величине остающегося остатка и по его внешнему виду. Удалив хлористой аммоний, переводят оставшиеся соли в хлористые обработкой остатка раза 2—3 соляной кислотой. Полученный остаток растворяется в воде и отфильтровывается. В фильтрате определяется калий хлороплатинатным методом (определение калия может быть произведено при помощи других методов — кобальтнитритного или метода хлорной кислоты; см. ниже, стр. 104 и 109).

2. Метод А. Л. Масловой с применением уксуснокислого аммония для вытеснения обменного калия

К навеске почвы (средняя проба в 20 г), помещенной в сухую бутыль емкостью 400—500 мл приливается 200 мл 1,0 н. раствора уксуснокислого аммония (80,08 г CH_3COONH_4 в 1 л раствора) при pH=7,0, бутыль закрывают резиновой пробкой и ставят на ротатор для взбалтывания в течение 1 часа. Полученная вытяжка отфильтровывается через складчатый фильтр. Из прозрачного фильтрата берется пипеткой 100 мл вытяжки, помещается в фарфоровую чашку и досуха выпаривается на водяной бане. Сухой остаток в чашке слегка прокаливается на голом огне до прекращения выделения белого дымка разлагающихся аммонийных солей. Остаток приобретает пепельно-серый цвет. В полученном таким путем остатке определяют калий кобальтнитритным методом или же методом, рекомендованным А. Л. Масловой. При определении по последнему методу к полученному указанным путем прокаленному остатку прибавляют 2—3 капли 25% HCl для перевода солей в хлориды, остаток солей смывают горячей водой через маленький фильтр в фарфоровые чашки емкостью по 50 мл, приливая каждый раз очень небольшое количество воды: общее количество промывных вод должно быть около 50 мл.

К полученному раствору солей прибавляется 0,8—1,0 мл 10% раствора платинохлористоводородной кислоты; затем чашки ставят на водяную баню, и содержимое выпаривается почти досуха. Полученный осадок хлороплатинатов не должен пересыхать, так как иначе образуется нерастворимая в спирте форма хлороплатината натрия и результат анализа может получиться неправильным. Осадок хлороплатинатов в чашке промывают спиртом при помощи декантации, стараясь возможно дольше не переносить осадок на фильтр (фильтр берется беззольный с белой обмоткой диаметром 5 см). Промывание спиртом ведется до тех пор, пока вытекающий фильтрат не будет совершенно бесцветным и на краях фильтра не будет желтизны. Промытому спиртом осадку хлороплатината калия дают постоять минут 15—20 (для того чтобы спирт испарился), затем растворяют его в горячей воде и переносят в конические колбочки емкостью 100 мл. К водному раствору хлороплатината калия прибавляют пипеткой 2 мл 1% раствора HCl и 2 $см^3$ 2 н. раствора иодистого калия, в результате чего образуется K_2PtJ_6, и жидкость окрашивается в вишнево-красный цвет. Окрашенные растворы оставляют стоять 1 час. По истечении этого времени титруют окрашенные растворы 0,1 н. раствором тиосульфата ($Na_2S_2O_3$):

$$K_2PtJ_6 + 2Na_2S_2O_3 = K_2PtJ_4 + 2NaJ + Na_2S_4O_6.$$

Конец титрования узнается по появлению лимонно-желтого окрашивания раствора.

1 мл 0,01 н. раствора $Na_2S_2O_3$ соответствует 0,471 мг K_2O. Титр $Na_2S_2O_3$ устанавливается по 0,01 н. раствору $KMnO_4$.

3. Определение подвижного калия в почве по методу Пейве

Для вытеснения обменного калия из почвы применяется 1,0 н. раствор хлористого натрия. В основу аналитического определения калия положен принцип наименьшей концентрации калия, при которой происходит выпадение осадка с кобальтнитритом натрия. Наименьшая концентрация K_2O в миллиграммах

на 1 л в интервале температур от 12 до 24° приблизительно равна величине температуры в градусах Цельсия (например, при температуре в 18° наименьшая концентрация K_2O, при которой происходит образование осадка с кобальтнитритом натрия, равна 18 мг K_2O на 1 л раствора, при 20°—20 мг K_2O и т. д.).

Путем разбавления солевой вытяжки из почвы определенное число раз легко достигнуть при данных условиях этой наименьшей концентрации и, учитывая степень разбавления, вычислить содержание калия в исходном растворе.

Ход анализа. 25 г почвы обливают 50 мл 1 н. раствора хлористого натрия и встряхивают на ротаторе или от руки в течение 5 минут. Вытяжку фильтруют через складчатый фильтр. Заготовляются штативы с пробирками из расчета по 10 пробирок для каждой почвенной вытяжки. Пробирки калибруются на 5 мл. Из отфильтрованной вытяжки приготовляется шкала с различной концентрацией вытяжки; для этого с помощью точной пипетки в заготовленные пробирки набирается вытяжка в следующем количестве:

№ пробирок	1	2	3	3	4	6	7	8	9	10
Количество вытяжки (в мл)	5	4	3	2,5	2,0	1,8	1,5	1,2	1,0	0,0

Все пробирки доливают до черты 15 мл 1,0 н. раствором хлористого натрия и в каждую пробирку при помощи особой мерной ложечки добавляют при встряхивании 0,1 г сухого кобальтнитрита натрия. В одну из пробирок вставляется термометр. Через полчаса производится наблюдение за выпадением осадка и образованием мути. Наблюдение производится в ясные дни у окна, а в пасмурные — у лампы. Отмечается первая пробирка в ряду, в которой осадок не выпал (нет мути.) Следовательно, раствор в этой пробирке имеет предельную концентрацию, при которой уже не может быть выпадения осадка при данных условиях. При 20° в данных условиях эта концентрация равна примерно 20 мг K_2O на 1 л. При соотношении почвы к растворителю как 1 : 2 (25 г почвы и 50 мл растворителя) пересчет на 100 г почвы найденного значения K_2O очень прост. Для этого надо величину температуры, выраженную в градусах Цельсия, разделить на то количество вытяжки, при котором уже не наблюдалось выпадения осадка при разведении до 5 мл.

Пример. Осадок не выпал в пробирке с 1,8 мл вытяжки и выпал при 20 мл вытяжки. Температура 18°. Содержание обменного калия в миллиграммах на 100 г почвы $= \frac{18}{1,8} = 10,0$.

При вычислении содержания калия по этому методу можно пользоваться следующей таблицей (табл. 7).

Таблица 7

Вычисление количества калия в миллиграммах K_2O на 100 г почвы по результатам анализа по методу Пейве

Температура раствора в градусах Цельсия	Концентрация K_2O в пробирке, где нет явлений осаждений (в мг K_2O на 1 л)	Количество миллилитров вытяжки для определения, при котором нет явлений осадка								
		5	4	3	2,5	2,0	1,8	1,5	1,2	1,0
24	24	4,8	6,0	2,0	9,6	12,0	13,5	15,8	20,0	24,0
23	23	4,5	5,7	7,7	9,2	11,5	12,8	15,2	19,1	23,0
22	22	4,4	5,5	7,33	8,8	11,0	12,2	14,6	18,3	22,0
21	21	4,2	5,25	7,0	8,4	10,5	11,6	14,0	17,5	21,0
20	20	4,0	5,0	6,7	8,0	10,0	11,1	13,3	15,7	20,0
19	19	3,8	4,75	6,3	7,5	9,5	10,5	12,5	15,8	19,0
18	18	3,6	4,5	6,0	7,2	9,0	10,0	12,0	15,0	18,0
17	17	3,4	4,25	5,55	6,8	8,5	9,4	11,3	14,1	17,0
16	16	3,2	4,0	5,34	6,4	8,0	8,9	10,7	13,3	16,0
15	15	3,0	3,7	5,0	6,0	7,5	8,3	10,0	12,5	15,0
14	14	2,8	3,5	4,7	5,6	7,0	7,8	9,3	11,7	14,0
13	13	2,6	3,25	4,3	5,2	6,5	7,2	8,5	10,8	13,0
12	12	2,4	3,0	4,0	4,8	6,0	6,7	8,0	10,0	12,0

Пользуются этой таблицей следующим образом: количество калия в миллиграммах на 100 г почвы находится на пересечении горизонтальной линии, идущей от цифры температуры, при которой проводился анализ, и вертикальной линии от цифры миллилитров почвенной вытяжки, при которой уже не наблюдается осадка.

Реактивы

1) *Сухой реактив — кобальтнитрит натрия* $Na_3Co(NO_2)_6$. Готовый реактив необходимо проверять на чистоту; раствор его не должен давать мути, иначе реактив не пригоден для анализа.

В случае отсутствия готового реактива его приготовляют в лаборатории по следующему рецепту: растворяют 150 г $NaNO_2$ (азотнокислого натрия) в 150 мл горячей воды. Раствору дают охладиться до 40°, прибавляют к нему 50 г кристаллического азотнокислого кобальта и приливают при постоянном помешивании небольшими порциями 50 мл 50% уксусной кислоты, после чего раствор сильно взбалтывают. Затем пропускают через жидкость струю воздуха в течение получаса и оставляют стоять несколько часов. Прозрачную жидкость сливают. К слитой жидкости, составляющей около 250 мл, постепенно приливают 208 мл 96° спирта, в результате чего большая часть кобальтнитрита натрия выпадает в осадок. Через несколько часов осадок отфильтровывают, отсасывают досуха, затем промывают 4 раза спиртом, употребляя каждый раз по 20 мл спирта, и дважды таким же количеством эфира, после чего сушат на воздухе. В таком виде сухой реактив готов к употреблению.

2) *1,0 н. раствор NaCl* — 58,5 *г* NaCl в 1 л раствора — проверяется на чистоту прибавлением 0,1 г сухого кобальтнитрита натрия к 5 мл раствора NaCl; при этом не должно появляться мути.

Сопоставление содержания подвижного калия в почвах, определяемого по описанному методу, с результатами полевых опытов со льном показало, что в большинстве случаев лен реагирует на калийные удобрения только при содержании в почве менее 10 мг подвижного калия на 100 г почвы.

Проверка метода Пейве в работах А. Л. Масловой показала, что определение подвижного калия по этому методу дает пониженные результаты в сравнении с методом определения поглощенного калия по Гедройцу; но все же, несмотря на это, метод Пейве дает неплохую корреляцию с методом Гедройца.

По опытам А. Щукиной и Е. Вагановой метод Пейве на карбонатных почвах дает преувеличенные показания вследствие влияния, как полагают авторы, избытка солей, переходящих в вытяжку из карбонатной почвы, на явления осаждения калия кобальтнитритом натрия.

В общем же, если метод Пейве и не дает точного содержания обменного калия в почве, то во всяком случае он вполне пригоден для ориентировочной оценки степени обеспеченности почвы (кроме, может быть, карбонатных почв) подвижным калием. Метод Пейве весьма прост, не требует много времени и с успехом может быть использован не только в лаборатории, но и непосредственно в поле. Для последней цели пользуются набором необходимой посуды и реактивов, смонтированным в портативный ящик. Для ориентировочных определений калия в поле можно брать определенную навеску почвы по объему. Для этой цели используется обычный стеклянный толстостенный мерный стаканчик емкостью 25 мл. Почву набивают в стаканчик до постоянного объема. Для перевода взятого объема почвы в весовые единицы умножают взятый объем почвы на ее объемный вес. Для обычных подзолистых почв объемный вес в среднем принимается в 1,5.

4. Метод Брея (R. H. Bray, 1932)

Реактивы

Реактив А. 1 000 г уксуснокислого натрия растворяются в 1 000 мл воды. 7 частей такого же раствора смешивается с 3 частями разведенной азотной кислоты (1 : 1).

Реактив В. Кобальтнитритный реактив приготовляется по Бенне — 50 г

азотнокислого кобальта и 300 г азотнокислого натрия растворяют в воде, подкисляют 25 мл уксусной кислоты и разводят до 1 л. После 24-часового стояния раствор фильтруют.

Реактив С. 95% этиловый спирт.

Производство определения. 2,5 г почвы помещают в маленькую колбочку с отмеренным количеством реактива А. Колбочку встряхивают $\frac{1}{2}$ минуты и содержимое переносят на сухой фильтр диаметром 7 см. 1 мл фильтрата отмеривается в маленькую плоскодонную пробирку такого же объема, как и для стандартной шкалы. Затем добавляют 4 капли реактива В и перемешивают содержимое. После этого добавляют 1 мл 95% этилового спирта (реактив С), при этом спирт вливают по стенкам наклоненной пробирки осторожно, чтобы жидкость не перемешалась. При достаточной концентрации калия в вытяжке раствор в пробирке мутнеет. Количество калия определяется измерением степени помутнения раствора, что устанавливается по ясности, с которой можно видеть через испытуемый раствор различные серии линий, нанесенных на белом картоне и различающихся между собой по толщине и окраске. Каждая серия состоит из 5 линий одинаковой толщины и окраски. Толщина линий в различных сериях варьирует от самой тонкой, какую только можно нанести на картон, до 0,1 см.

Отдельные серии линий окрашиваются в два цвета — зеленый и черный. Для набора зеленых линий пользуются зелеными чернилами, для набора черных линий — черными чернилами, разбавленными примерно в 5 раз водой. Зеленый набор серий линий соответствует более слабым концентрациям калия, черный набор — более высоким концентрациям калия. Минимальное количество калия, которое необходимо для появления мути в растворе от прибавления реактивов В и С, составляет 5 мг К на 1 л раствора. При очень высокой концентрации калия получается сильная муть, которая не позволяет видеть линии стандартной шкалы линий. Предел этой концентрации ограничивается приводимыми ниже стандартными растворами калия, которые обычно используются для калибрирования стандартных наборов линий.

Основной раствор калия приготовляется растворением 0,3481 г K_2HPO_4 в 1 л реактива А; такой раствор содержит 0,1 мг К в 1 мл.

Этот основной раствор является исходным для приготовления трех следующих стандартных растворов: № 1—6 мл основного раствора +20 мл реактива А; № 2—7 мл основного раствора +20 мл реактива А; № 3—8 мл основного раствора +20 мл реактива А.

1 мл стандартного раствора обрабатывается реактивами В и С, согласно приведенной выше инструкции, после чего пробирка с раствором помещается на расстоянии $\frac{1}{2}$ дюйма над картоном с нанесенным на нем набором линий и, смотря поверх пробирки, передвигают ее над набором линий до тех пор, пока не будет найдена такая точка, где одна серия линий определенного цвета и толщины не будет видна, в то время как соседняя серия более толстых линий будет хорошо видна. Для стандартного раствора № 2 указанная точка была найдена между сериями толстых светлозеленых линий и тонких черных линий; для стандартного раствора № 1 эта точка оказалась между сериями тонких светлозеленых линий и очень тонких светлозеленых линий; для раствора № 3 — между сериями тонких и более толстых черных линий. Калибрированная таким образом шкала линий служит для определения степени помутнения и, следовательно, концентрации калия в почвенной вытяжке. Плоскодонные пробирки, в которых производится определение калия, имеют высоту 1,5 см при объеме 2,2 мл. Для просмотра используют свет из окна, выходящего на север, лучше в ясный день.

Из одного образца почвы одновременно изготовляют несколько вытяжек с различным соотношением почвы и растворителя (реактив А).

Ориентировочные результаты получаются при экстрагировании 2,5 г почвы 5, 7 и 9 мл реактива А. Если при таком соотношении почвы к растворителю не

удалось произвести определение, то подбирают другое более подходящее соотношение. Просмотр делается всегда с 1 мл вытяжки, и одна из пробирок с вытяжками подбирается к стандартному раствору № 2 по шкале линий.

Зная концентрацию калия в стандартном растворе, легко высчитать количество растворимого калия в почве при взятом соотношении почвы к растворителю.

Метод Брея получил сравнительно широкое распространение в США, где им пользуются в качестве скоростного метода, дающего ориентировочные данные о потребности почвы в калии. Проверка этого метода А. Л. Масловой показала, что он дает примерно такие же показания, как и метод Пейве. Однако последний значительно проще, чем метод Брея.

Так как выпадение осадка кобальтнитрита калия при работе по методу Брея зависит также и от температуры (как и в методе Пейве), то необходимо калибрировать шкалу серпей линий по методу Брея (путем применения соответствующих стандартных растворов) при той температуре, при которой будет производиться определение калия в испытуемых образцах почвы.

IV. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ ОБЕСПЕЧЕННОСТИ ПОЧВЫ КАЛИЕМ ПУТЕМ ПРИМЕНЕНИЯ ВОДНЫХ И УГЛЕКИСЛОТНЫХ ВЫТЯЖЕК

1. Метод Немеца (A. Nèmec) определения воднорастворимого калия в почве

50 г воздушно-сухой почвы обливают 100 мл абсолютно свободной от калия дистиллированной воды, встряхивают в течение $\frac{1}{2}$ часа. Вытяжку фильтруют через беззольный фильтр. Для определения калия берут 50 мл фильтрата, подкисляют фильтрат 3 каплями разведенной H_2SO_4 и выпаривают досуха на водяной бане. Чашку с остатком от выпаривания осторожно нагревают на асбестовой сетке до полного удаления серной кислоты. По охлаждении остаток в чашке многократно выщелачивается небольшими порциями горячей воды и фильтруется в небольшую фарфоровую чашку на 30—40 мл. В полученном таким путем фильтрате определяют калий колориметрически хлороплатинатным методом. По данным Немеца, содержание водпорастворимого калия в почве находится в тесной корреляции с количеством калия, определяемого по Нейбауэру.

2. Метод Митчерлиха (E. A. Mitscherlich) определения усвояемого калия путем применения углекислотной вытяжки

Исходя из того, что в почве всегда содержится в значительных количествах углекислота, образующаяся как в результате жизнедеятельности почвенных микроорганизмов, так и в результате корневых выделений, Митчерлих в свое время (1907) пришел к заключению, что наиболее подходящим естественным растворителем для доступных растениям форм калия в почве будет являться насыщенная углекислотой вода. Митчерлих рекомендует такую технику метода извлечения из почвы усвояемого калия: 80—200 г почвы (в пересчете на сухую почву) обливают в бутыли 2 л воды. Для предотвращения микробиологических процессов прибавляют 5 мл хлороформа. Бутыль помещают в термостат с постоянной температурой в 30°. В бутыль при равномерном помешивании ее содержимого пропускают из баллона ток углекислоты в течение 12 часов. После этого, не вынимая бутыли из термостата и продолжая пропускать через жидкость ток углекислоты, отсасывают раствор при помощи фильтра из пористой глины. Митчерлих считает, что почва в достаточной степени обеспечена калием, если она содержит не меньше 2,5 мг K_2O на 100 г.

Христенсен и Иенсен (1930) проверяли метод углекислотной вытяжки на образцах почв, взятых из многолетних опытов в Аскове, Роттамстеде, Гарпендене, Копенгагене и др. Эти авторы нашли, что зависимость между показаниями углекислотной вытяжки и действительной потребностью почвы в калии достаточно ясно выражена.

Относительно практического использования результатов определения калия в водных и углекислотных вытяжках можно привести следующие общие соображения.

Высокое содержание калия в водной или углекислотной вытяжке бесспорно указывает на хорошую обеспеченность почвы калием, так как калий, растворимый в дистиллированной воде или в воде, насыщенной углекислотой, полностью доступен растениям. Однако содержание этих форм калия в почве весьма сильно изменяется под влиянием разнообразных, часто не поддающихся учету факторов. Мы знаем также, что растения усваивают и другие формы калия, прежде всего обменный калий. Хотя содержание обменного калия в почве и оказывает известное влияние на количество воднорастворимого (или растворимого в углекислоте) калия, но более или менее определенного соотношения между этими формами калия в почве не существует.

Поэтому показания водных или углекислотных вытяжек не дают полного представления о степени богатства почвы легкоусвояемыми формами калия, но этот метод можно использовать для характеристики калийного режима в почве в тех или иных условиях.

V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛОВОГО СОДЕРЖАНИЯ КАЛИЯ В ПОЧВЕ

Для определения валового содержания калия в почве необходимо перевести в растворимое состояние все содержащиеся в почве соединения калия. Основная масса калия в почве представлена в форме нерастворимых силикатов.

Наиболее удобным и в то же время весьма точным методом разрушения нерастворимых силикатов является метод спекания почвы с хлористым аммонием и углекислым кальцием, предложенный Смисом (J. L. Smith).

При сильном прокаливании почвы с хлористым аммонием и углекислым кальцием силикаты разлагаются по следующей схеме:

$$2KAlSi_3O_8 + 6CaCO_3 + 2NH_4Cl = 6CaSiO_3 + 6CO_2 + Al_2O_3 + 2KCl + 2NH_3 + H_2O.$$

Калий (равно как и другие содержащиеся в почве щелочные металлы) при этом полностью переходит в хлорид, а кремнекислота, алюминий, железо, фосфорная кислота, марганец и магний дают в спекшейся массе соединения, не растворимые в воде.

Ход работы. Навеску тонко истертой почвы (1—2 г в зависимости от предполагаемого содержания калия) тщательно перемешивают в фарфоровой чашечке с 1—2 г химически чистого хлористого аммония и с 4—8 г углекислого кальция[1]; смесь переносят количественно в объемистый платиновый тигель. Тигель помещают в круглое отверстие асбестовой пластинки так, чтобы в верхней части тигля, находящейся над пластинкой, не было смеси. Тигель закрывают плотно крышкой и нагревают на голом огне горелки, сначала очень слабо, примерно около $\frac{1}{4}$ часа до прекращения выделения аммиака (судят по запаху), причем не должно выделяться белых паров хлористого аммония; если же они появляются, то нагревание ослабляют. После прекращения выделения аммиака нагревают сильно на голом пламени горелки примерно в течение 45 минут, после чего операция перевода калия и других щелочных металлов в растворимое состояние может считаться законченной. Асбестовая пластинка, не давая накаливаться верхней части тигля, предохраняет хлористые щелочи от улетучивания. Получившаяся в тигле спекшаяся (не сплавленная) масса вообще очень легко отстает от тигля, откуда она по охлаждении (на воздухе) переносится при помощи шпателя в фарфоровую чашку диаметром 14 см; тигель и крышка смываются туда же горячей водой. Если почему-либо содержимое тигля не отстает от стенок или дна тигля, то в тигель наливают горячей воды, в которой масса по прошествии некоторого времени рассыпается. Чашка с содержимым покрывается стеклом и нагревается около 2 часов на кипящей водяной бане; комочки спекшейся массы растирают агатовым пестиком; после этого горячую жидкость

[1] Как хлористый аммоний, так и углекислый кальций должны быть свободны от калия.

отфильтровывают в стакан через быстро фильтрующийся фильтр (9 см в диаметре); чашку и фильтр промывают туда же не меньше 20 раз.

В полученном таким путем фильтрате, кроме хлористого калия, содержатся хлористый натрий и кальций, гидрат окиси кальция и серная кислота, имевшаяся в почве и образовавшаяся при спекании вследствие окисления серы органических веществ. Калий определяется в фильтрате по одному из описанных ниже методов.

VI. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЛИЯ

Наиболее старым разработанным методом определения калия является хлороплатинатный метод. Однако высокая стоимость реактивов, употребляемых при этом методе, а также необходимость предварительного удаления из анализируемого раствора полуторных окислов, кальция, серной кислоты, бария, аммония и т. д. делает этот метод дорогим и весьма трудоемким.

Поэтому в последнее время в лабораторной практике получили широкое распространение более дешевые и менее трудоемкие методы — хлорнокислый и, в особенности, кобальтнитритный, являющийся в настоящее время наиболее употребительным методом определения калия.

1. Кобальтнитритные методы

Кобальтнитритный метод во всех его модификациях основан на осаждении калия кобальтнитритом натрия в виде труднорастворимой комплексной соли $K_2NaCo(NO_2)_6 \cdot H_2O$. Полученный осадок $K_2NaCo(NO_2)_6$ после его промывания для удаления избытка реактива разрушается $KMnO_4$ в кислой среде. Происходящие при этом реакции окисления могут быть представлены в виде следующего уравнения:

$$5K_2NaCo(NO_2)_6 + 11KMnO_4 + 14H_2SO_4 = \\ = 15KNO_3 + 5NaNO_3 + 3K_2SO_4 + 11MnSO_4 + 5Co(NO_3)_2 + 14H_2O.$$

При этом $\frac{1}{12}$ всего кислорода, потребного для перевода нитритов в нитраты, получается в результате восстановления трехвалентного кобальта в двухвалентный; остальное количество кислорода дается марганцовокислым калием.

Избыток $KMnO_4$ учитывается титрованием щавелевой кислотой. По количеству израсходованного на разрушение осадка $K_2NaCo(NO_2)_6$ перманганата вычисляют содержание калия.

Полученный осадок $K_2NaCo(NO_2)_6$ может быть также непосредственно определен весовым методом после предварительного его промывания и высушивания в термостате при 100°.

В некоторых модификациях кобальтнитритного метода количество калия в полученном осадке определяется по содержанию кобальта (A. H. Lewis и F. B. Marmoy).

Ниже приведено описание наиболее распространенных модификаций кобальтнитритного метода: а) Драшеля (Drushel) и б) Милнэ (Milne).

а) *Модификация Драшеля*

Раствор, в котором производится определение калия по кобальтнитритному методу, должен быть свободным от аммонийных солей и органического вещества. Поэтому из анализируемого раствора предварительно удаляют аммонийные соли и органическое вещество путем выпаривания на водяной бане раствора с концентрированной HNO_3 и последующего слабого прокаливания сухого остатка на голом огне до полного удаления аммонийных солей и органического вещества. К обработанному таким путем сухому остатку прибавляют 1 мл концентрированной HCl (для перевода калия в хлорид), содержимое чашки выпаривают досуха и сухой остаток вновь слабо прокаливают. Растворяют остаток в фарфоровой чашке в 10 мл воды и нагревают на водяной бане при температуре 80—90°. К этому нагретому раствору прибавляют по каплям избыток кобальт-

питрита натрия (реактив 1). При содержании калия в анализируемом растворе в количестве, не превышающем 30 мг K_2O, достаточно прилить 5 мл кобальтнитрита натрия. Содержимое чашки выпаривают на водяной бане при температуре 80—90° до пастообразного состояния, время от времени перемешивая. Во время выпаривания к смеси прибавляют 2 раза по 1 мл 15% раствора уксусной кислоты. Выпаривание нужно вести осторожно, чтобы смесь не высыхала по краям чашки. После выпаривания до пастообразного состояния смесь охлаждают и прибавляют 10—15 мл воды для растворения избытка реактива. После этого отфильтровывают желтый осадок через стеклянный нуч-тигель 1g4 или тигель Гуча и промывают сначала декантацией (3 раза), а затем на фильтре до обесцвечивания промывных вод 2,5% раствором Na_2SO_4, в котором желтый осадок кобальтнитрита калия-натрия трудно растворим. Промытый осадок вместе с тиглем опускают в предварительно нагретый до 80° титрованный раствор перманганата: в стакан емкостью 500—750 мл наливают 250 мл дистиллированной воды, а из бюретки точно отмеренное количество (50—60 мл) 0,1 н. раствора $KMnO_4$ и нагревают до указанной температуры на кипящей водяной бане. После того как тигель с осадком кобальтнитрита калия-натрия будет помещен в горячий раствор перманганата, к нему понемногу приливают 10—20 мл разведенной серной кислоты (1 : 7) и хорошо перемешивают жидкость. Оставляют стоять на водяной бане стакан с содержимым при частом его перемешивании до исчезновения желтого осадка. Жидкость в стакане при этом чернеет от выпадения перекиси марганца (MnO_2). По исчезновении желтого осадка дают постоять еще 5—7 минут, после чего приливают точно отмеренное количество 0,1 н. раствора щавелевой кислоты до полного обесцвечивания раствора. Черный осадок перекиси марганца при этом должен исчезнуть и раствор должен стать бесцветным. Избыток щавелевой кислоты обратно титруется 0,1 н. раствором $KMnO_4$. 1 мл 0,1 н. раствора $KMnO_4$, пошедшего на окисление желтого осадка, соответствует 0,856 мг K_2O. Метод дает удовлетворительные результаты при содержании калия в анализируемой жидкости от 3 до 30 мг K_2O.

Осаждение калия кобальтнитритом натрия можно вести на холоду. Для этого не содержащий аммонийных солей и органического вещества анализируемый раствор выпаривают досуха на водяной бане, после чего к охлажденному сухому остатку прибавляют 1 — 2 мл H_2O и 2 мл 10% раствора уксусной кислоты. Затем прибавляют в чашку 5 мл кобальтнитрита натрия, покрывают чашку часовым стеклом и оставляют стоять в темном месте в течение 24 часов в атмосфере, свободной от аммиака. По прошествии указанного времени в чашку добавляют около 10 мл 2,5% раствора Na_2SO_4 и отфильтровывают желтый осадок через тигель Гуча или тигель Нуча 1g4. После промывания осадка его окисляют 0,1 н. раствором $KMnO_4$, как указано выше.

Реактивы

1) *Кобальтнитрит натрия $Na_3Co(NO_2)_6$ 35% раствор.* При отсутствии готового кобальтнитрита натрия его приготовляют следующим образом: 50 г азотнокислого кобальта [$Co(NO_3)_2$] растворяют в 150 мл H_2O. Отдельно растворяют 100 г азотистокислого натрия ($NaNO_2$) в 150 мл H_2O. Оба раствора смешивают, прибавляют 30 мл ледяной уксусной кислоты и через сутки фильтруют. Реактив должен храниться в темном месте; склянку с реактивом следует обернуть темной бумагой. 2) *Сернокислый натрий* — 2,5% раствор. 3) 0,1 н. *раствор $KMnO_4$.* 4) 0,1 н. *раствор $C_2H_2O_4$.* 5) *Разведенная H_2SO_4* (1:7).

б) *Кобальтнитритный метод Мильнэ*

Взятый для определения раствор должен быть нейтральным и не должен содержать аммонийных солей и органического вещества. Для этой цели анализируемый раствор (вытяжка из почвы и т. п.), содержащий от 3 до 25 мг K_2O выпаривается досуха на водяной бане в глазированной фарфоровой чашке (объем чашки — 50 мл); затем сухой остаток осторожно (не доводя до яркокрасного накала) прокаливают на голом огне горелки до полного удаления аммонийных

солей; после этого дают чашке остыть и для полного удаления органического вещества смачивают сухой остаток 4—5 каплями концентрированной HNO_3, выпаривают на кипящей водяной бане досуха и сухой остаток вновь слабо прокаливают. Если сухой остаток при однократной обработке азотной кислотой не побелеет, то эту операцию производят вторично. К обработанному таким путем сухому остатку приливают 1 мл концентрированной HCl, содержимое чашки выпаривают досуха и сухой остаток вновь прокаливают.

К охлажденному сухому остатку для осаждения калия приливают реактивы в следующем порядке: 10 мл насыщенного раствора NaCl, 10 мл 10% раствора $CoCl_2$ и 15 мл 10% раствора $NaNO_2$. Чашка помещается на кипящую водяную баню, и содержимое ее, при помешивании время от времени оплавленной стеклянной палочкой, сгущается до пастообразного состояния. Пастообразный осадок в чашке по охлаждении растворяется в 10 мл 10% уксусной кислоты до полного растворения избытка реактивов, для чего приставшие к стенке чашки частицы необходимо растирать стеклянной палочкой. После этого в чашку добавляют 10—15 мл дистиллированной воды, перемешивают и фильтруют через стеклянный тигель Нуча и тигель Гуча. Чашку споласкивают несколько раз 2,5% раствором Na_2SO_4, осадок на фильтре промывают этим же раствором. Фильтрация и промывка осадка (5—6 раз) производятся с отсасыванием масляным или водоструйным насосом. Объем промывных вод не должен превышать 25 мл. Промытый осадок вместе с фильтром переносится в широкий, прямой стакан объемом 300 мл, содержащий точно отмеренное количество 0,05 н. раствора $KMnO_4$ + +10 мл разбавленной H_2SO_4. Смесь $KMnO_4 + H_2SO_4$ предварительно нагревают до кипения (объем $KMnO_4$ зависит от величины осадка). Чтобы достигнуть полноты окисления, опущенный в горячую смесь фильтр с осадком быстро вращают стеклянной палочкой и оставляют на 10 минут. Через 2—3 минуты выделяется MnO_2 и, если оставить дольше чем на 15—20 минут, то последняя может в дальнейшем трудно растворяться. В стакан приливают установленный раствор 0,05 н. $C_2H_2O_4$ до полного растворения окислов марганца; избыток щавелевой кислоты обратно оттитровывают 0,05 н. раствором марганцовокислого калия.

1 мл 0,05 н. $KMnO_4 = 0{,}3444$ мг калия.

Реактивы

1) *Раствор азотистокислого натрия* — 100 г в 1 л.
2) *Раствор хлористого кобальта* — 100 г в 1 л.
3) *Насыщенный раствор хлористого натрия.*
4) *Раствор сернокислого натрия* — 25 г в 1 л.
5) *Титрованный* 0,05 н. *раствор* $KMnO_4$.
6) *Титрованный* 0,05 н. *раствор* $C_2H_2O_4$.

Метод Мильнэ, как показали проверочные испытания его различными авторами, дает достаточно хорошие результаты. При определении калия по этому методу в количествах, не выходящих за пределы 3—25 мг K_2O, получаемый осадок кобальтнитрита калия-натрия имеет постоянный состав.

2. Хлороплатинатный метод определения калия

Метод этот основан на том, что хлороплатинат калия $K_2(PtCl_6)$ нерастворим в 80% алкоголе, в то время как хлороплатинаты натрия и других щелочных металлов в нем растворимы.

Анализируемый раствор не должен содержать сульфатов, фосфатов, полуторных окислов, марганца, щелочных земель и аммония. Последний так же, как и калий, дает с хлорной платиной не растворимый в спирте осадок.

Хлороплатинаты щелочных земель, хотя и растворимы в 80% алкоголе, но наличие их в анализируемом растворе требует значительных дополнительных затрат хлорной платины на перевод их солей в хлороплатинаты. Серная кислота при последующем упаривании анализируемого раствора с хлорной платиной до сиропообразной консистенции может разрушать хлороплатинат ка-

лия. Присутствие фосфорной кислоты в растворе мешает определению калия, так как фосфорнокислые соли натрия, магния и других металлов не растворимы в спирте.

Из анализируемого раствора прежде всего удаляют серную кислоту. Для этого прибавляют хлористый барий с небольшим избытком, в результате чего серная кислота осаждается в виде нерастворимого $BaSO_4$. После этого анализируемый раствор (вместе с выпавшим осадком $BaSO_4$) переносится в фарфоровую чашку и выпаривается на водяной бане досуха; остаток высушивается на песчаной бане около $\frac{1}{2}$ часа при 150—200°. По охлаждении в чашку приливают немного воды и тщательно растирают остаток агатовым пестиком, после чего смывают в чашку водой с пестика, доводят жидкость в чашке до объема примерно в 100 мл и прибавляют известковое молоко до ясно щелочной реакции. Покрывают чашку стеклом и держат на кипящей водяной бане около 1 часа, подливая в случае надобности время от времени дистиллированной воды для сохранения начального объема. В этих условиях в осадок выпадают полуторные окислы, марганец, фосфорная кислота, магний и избыток бария (прибавленного для осаждения серной кислоты). Жидкость фильтруют через быстро фильтрующий фильтр. Осадок, состоящий из гидратов окиси кальция, магния, полуторных окислов, марганца, сульфата бария и фосфорнокислых солей, промывают горячей дистиллированной водой до полного выщелачивания из него щелочных металлов, при этом чем больше осадок, тем больше нужно собрать промывных вод.

Из фильтрата удаляют избыток кальция следующим образом. Фильтрат сгущают на водяной бане до небольшого объема и прибавляют к нему около 25 мл 10% раствора углекислого аммония и несколько миллилитров аммиака, нагревают, покрыв стеклом, на кипящей водяной бане около $^1/_2$ часа, отфильтровывают выпавший углекислый кальций и хорошо промывают горячей, хорошо прокипяченой водой. Фильтрат выпаривают в фарфоровой чашке, а остаток осторожно прокаливают для удаления аммонийных солей. Прокаленный остаток растворяют в небольшом количестве воды, отфильтровывают, промывают, полученный фильтрат снова сгущают и осаждают в нем кальций путем прибавления $(NH_4)_2CO_3$ (около 10 мл). Затем отфильтровывают вновь выпавший осадок, промывают его и фильтрат выпаривают досуха. Сухой остаток осторожно прокаливают до полного удаления аммонийных солей. Растворяют остаток в небольшом количестве воды, если нужно фильтруют, прибавляют несколько миллилитров соляной кислоты и выпаривают досуха. Такую обработку соляной кислотой повторяют несколько раз. Затем растворяют остаток в 10 мл воды и прибавляют в небольшом избытке (до ясного окрашивания жидкости) 10% раствор хлорной платины ($PtCl_4 \cdot 8H_2O$); перемешивают тщательно все в чашке стеклянной палочкой и выпаривают до сиропообразного состояния. По охлаждении содержимое чашки обрабатывают 20—30 мл 80% этилового спирта (за два приема, каждый раз по 10—15 мл спирта) и тщательно перетирают осадок той же стеклянной палочкой. Через 15—20 минут осадок хлороплатината калия отфильтровывают и промывают 80% этиловым спиртом сначала 1—2 раза декантацией в чашке, потом на фильтре. Фильтрование ведется через стеклянный тигель-фильтр или тигель Гуча. Осадок на фильтре промывают до полного обесцвечивания раствора спирта. Промытый осадок хлороплатината калия приобретает чистый золотисто-желтый цвет без оранжево-красных пятнышек. Наличие последних указывает на то, что осадок не отмыт от хлороплатината натрия. Промытый осадок растворяют на фильтре в горячей воде, собирая фильтрат в чистую колбу для отсасывания. Фильтрат переносят в стакан на 250—300 мл, в котором хлороплатинат восстанавливают до металлической платины посредством металлического магния. Восстановление ведется следующим образом.

Ленту магния, намотанную на загнутый конец стеклянной палочки, опускают в раствор хлороплатината калия и придерживают палочкой на дне стакана так, чтобы во все время растворения магний не всплывал на поверхность (при отсутствии ленты магния можно пользоваться порошком магния). Стакан по-

крывают часовым стеклом, жидкость доводят до кипячения; прибавляют 1—2 капли 25% HCl и кипятят 2 минуты, затем дают постоять по окончания бурной реакции, после чего прибавляют 1—2 мл 25% соляной кислоты и оставляют в таком положении до полного восстановления хлороплатината (не менее 4 часов). Когда жидкость вполне просветлела, а черный осадок платины осел на дно, приступают к фильтрованию, предварительно проверив полноту восстановления, опуская в жидкость кусочек ленты магния; появление мути — признак неполноты осаждения; в таком случае операцию восстановления повторяют вновь с добавочным количеством магния. Перед фильтрованием снова добавляют 1—2 мл HCl и доводят жидкость до кипения. Этим разрушают основные соли магния, что помогает фильтрованию. Фильтрование ведется через маленький (диаметром 7 см) беззольный фильтр (черная или белая обмотка). Осадок металлической платины промывают горячей водой до удаления Cl-иона (проба с $AgNO_3$). Промытый осадок сжигают вместе с фильтром в фарфоровом тигле сначала на сетке, а потом на угольнике или в муфеле. Операция длится 10—15 минут. 1 мг платины соответствует 0,4812 мг K_2O.

В случае отсутствия металлического магния применяют металлический алюминий (в палочках) или муравьинокислый натрий, прибавляемый небольшими порциями. Дальнейший ход анализа таков же, как и при пользовании металлическим магнием.

3. Колориметрический метод определения калия восстановлением хлороплатината калия хлористым оловом

Метод основан на осаждении калия из раствора в виде хлороплатината и последующего восстановления хлороплатината хлористым оловом; жидкость окрашивается при этом в желтый цвет. Интенсивность окраски пропорциональна содержанию платины, а значит, и содержанию калия. Этот метод применим главным образом при анализе водных вытяжек.

Анализируемый раствор (50 мл) помещают в фарфоровую чашку; туда же прибавляют около 0,5 мл разбавленной H_2SO_4, выпаривают досуха на водяной бане, затем нагревают на голом огне для полного удаления серной кислоты и аммонийных солей. По охлаждении прибавляют несколько капель соляной кислоты (1:1) и хлорной платины (реактив 3) в небольшом избытке. Содержимое чашки тщательно перемешивают закругленным концом короткой стеклянной палочки и выпаривают на водяной бане почти досуха. Сняв чашку с бани, сейчас же приливают в нее из промывалки около 5 мл 80% алкоголя, тщательно смывая с боков промывалки и с палочки приставшие частицы, после чего жидкость отфильтровывают через маленький тигель Гуча, стараясь по возможности не переносить осадка. Промывание осадка в чашке и на фильтре производят небольшими порциями (около 3 мл) 80% алкоголя раза 4—5 до обесцвечивания раствора. Под конец промывают фильтр 5 мл спирта и оставляют фильтр и чашку до полного высыхания. Осадок хлороплатината калия растворяют в горячей воде, прибавляя ее маленькими порциями и сливая раствор на фильтр. Фильтрат разводят водой до 45 мл, охлаждают, прибавляют 3 мл раствора хлористого олова (реактив 4) доводят водой до 50 мл. Одновременно приготовляют образцовый колориметрический раствор, как указано выше. Сравнивают интенсивность окраски испытуемого и образцового раствора.

Метод дает удовлетворительные результаты при концентрации калия в анализируемом растворе в пределах 0,005—0,05 мг в 1 мл раствора.

Реактивы

1) *Разбавленная серная кислота* (уд. в. 1,7).
2) *Соляная кислота*: 1 объем концентрированной HCl и 1 объем H_2O.
3) *Раствор хлорной платины* 1,73 г в 25 мл воды.
4) *Раствор хлористого олова* — 75 г олова зернистого или в порошке кипятят с 400 мл концентрированной HCl почти до полного растворения; сохраняют в плотно закрытой склянке с небольшим количеством олова.

5) *Алкоголь* 80%.

6) *Образцовый раствор хлороплатината калия*. 0,0621 г тщательно перекристаллизованной соли растворяют в воде и доводят до 1 л; 1 мл этого раствора содержит 0,01 мг калия (или 0,012 мг K_2O).

7) *Образцовый колориметрический раствор*: 50 мл образцового раствора хлороплатината калия (6) разводят примерно до 90 мл; прибавляют 6 мл хлористого олова (4) и дополняют водой до 100 мл; в 100 мл этого раствора содержится 0,5 мг калия.

4. Метод хлорной кислоты

Метод основан на нерастворимости перхлората калия ($KClO_4$) в 96—97% спирте, содержащем 0,2% хлорной кислоты ($HClO_4$), в то время как перхлораты натрия и щелочно-земельных металлов растворимы в этом реактиве. Сульфаты и фосфаты препятствуют определению калия по этому методу, поэтому их следует предварительно удалить из анализируемого раствора. Удаление серной кислоты производится путем осаждения ее с $BaCl_2$ и отфильтровывания полученного осадка $BaSO_4$.

Удалять из фильтрата избыток прибавленного $BaCl_2$ нет надобности, так как перхлорат бария растворим в спирте. Фосфорную кислоту удаляют путем прибавления $FeCl_3$ с последующим прибавлением NH_3 и $(NH_4)_2CO_3$ для удаления избытка железа. Фильтрат после осаждения серной и фосфорной кислоты выпаривают досуха и осторожно прокаливают на голом огне горелки до полного удаления аммонийных солей, так как перхлорат аммония (NH_4ClO_4) почти нерастворим в 96% спирте.

Прокаленный (не содержащий ионов аммо́ния) остаток растворяют в воде, если нужно фильтруют и промывают. К фильтрату прибавляют небольшой избыток хлорной кислоты, помещают в небольшую фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане досуха; прибавляют снова 10 мл воды и немного 20% раствора хлорной кислоты и снова выпаривают досуха. Повторяют это до тех пор, пока при выпаривании не начнут появляться тяжелые белые пары хлорной кислоты, что указывает на полное связывание калия и других щелочных металлов хлорной кислотой.

После этого прибавляют к охлажденному осадку 25 мл 96—97% спирта, содержащего 0,2% $HClO_4$, тщательно растирают и фильтруют жидкость через стеклянный фильтр-тигель или тигель Гуча. Еще раз повторяют растирание со спиртом содержащим 0,2% хлорной кислоты. Остаток смывают на фильтр и промывают таким же спиртом. Количество промывной жидкости должно быть не больше 50—60 мл. Под конец осадок промывают чистым спиртом для вытеснения хлорной кислоты и сушат при 120—130° до постоянного веса (около получаса).

Содержание K_2O в осадке $KClO_4$ равно 33,99%, или 28,22% в пересчете на калий.

Умножая вес полученного осадка $KClO_4$ на 0,3399, получают содержание K_2O в осадке; умножая же вес осадка на 0,2822, получают содержание в нем калия.

ЛИТЕРАТУРА

Гедройц К. К. Почвенные обменные катионы и растение. «Удобрение и урожай», № 6, 1930.

Гедройц К. К. Почвенные поглощенные катионы, растение, удобрения и мелиорация. «Химиз. соц. землед.», № 1, 1932.

Гедройц К. К., Химический анализ почв, 3-е изд., М., 1932.

Кирсанов А. Т. Химическое определение потребности почв в калийных удобрениях. «Химиз. соц. землед.», № 6, 1933.

Леммермани О., Методы почвенных исследований. Перевод с немецкого, М. 1937.

Маслова А. Л., Подометрический метод определения калия в почвенных вытяжках. «Труды ВИУА», в. 5, 1934.

Маслова А. Л. и Чернышева З. В., К методике определения подвижного калия в почве. «Труды ВИУА», в. 5, 1934.

Нейве Я. В., Лабораторная методика определения потребности почв в калийных удобрениях при культуре льна. «Труды ВНИИЛ», 1933.

Пейве Я. В., Методика определения калия в почвах для целей агрохимконтроля. «Хи. миз. соц. землед.», № 6, 1935.
Поздюнин Е., К определению калия натрий-кобальт нитритом. «Изв. Самарск. с.-х. ин-та», т. I, кн. 1, 1923.
Соболев Ф. и Вайс-Калинкова Т., Электродиализ как метод выделения из почвы подвижных фосфатов и калия. «Химиз. соц. землед.», № 10, 1934.
Щукина А. и Ваганова Г., Сравнительная оценка методов определения подвижного калия в почвах. «Химиз. соц. землед.», № 12, 1939.
Dirks B. u. Scheffer F., Vergleichende Untersuchungen über das Nährstoffbedürfnis der Kulturböden. «Landw. Jahrb.», 67, 779, 1928.
Drushel W., «Ztschr. anorg. Chemie», Bd. 56, 1907; Bd. 59, 1908.
Dunlop W. R., Manurial experiments with sugar cane in British Guiana. «West. Ind. Bul.», 15, 228, 1915.
Dyer B., On the analytical determination of probably available «mineral» plant food in soils. «Journ. Chem. Soc.», 115, 1894.
Hasenbäumer J. u. Balks R., Die Beziehungen zwischen den zitronensäurelöslichen und wurzellöslichen Nährstoffen des Bodens, «Z. f. Pflanzenern., Düng. u. Bodenk.», Bd. VI, 116, 1927.
König J. u. Hasenbäumer I., Die Ermittlung des Düngebedürfnisses des Bodens, «Ztschr. f. Pflanzenern., Düng. u. Bodenk.», Bd. III, 497, 1924.
Lemmermann O. u. Fresenius L., Die Ermittlung des Düngebedürfnisses der Böden für Phosphorsäure mit Hilfe der Zitratmethode, «Ztschr. f. Pflanzenern., Düng, u. Bodenk.», Bd. VI, 163, 1927.
Milne G., The cobaltnitrite (colorimetric) method of estimating potassium in soil-extracts. Journh of agric. sci.», v. XIX, p. 541, 1929.
itsc erlich E. A., Eine chemische Bodenanalyse für pflanzenphysiologische Forschungen «Landw. Jahrb.», 36, 309, 1907.
Nemec A., Chemische Methoden zur Bestimmung des Nährstoffbedarfs eines Bodens. «Jahrb. m agric. Chemie», IX, 1926.
Nefec A., «Ztschr. f. Pflanzenern., Düng. u. Bodenk.», A. H. 5/6, 1931.
von Nostitz A., Über die Bedeutung des austauschbaren Bodenkaliums für die Pflanzenernährung. «Journ. f. Landw.», 70, 45, 1922.

И. П. СЕРДОБОЛЬСКИЙ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ КАЛИЯ В КАРБОНАТНЫХ ПОЧВАХ

Карбонатные почвы, сероземы, каштановые, довольно богаты по содержанию как валового, так и подвижного или усвояемого калия.

Для определения подвижных форм калия карбонатных почв обычно применяют те же методы, что и на нейтральных и кислых почвах, именно: кислотные вытяжки, вытяжки растворами солей, вытяжки водой, насыщенной углекислотой, и др. Непосредственное применение этих методов на карбонатных почвах часто является затруднительным вследствие наличия в почве карбонатов. Поэтому ниже приводится описание некоторых методов и модификаций методов, специально разработанных и проверенных на карбонатных почвах.

I. КИСЛОТНЫЕ ВЫТЯЖКИ

Кислотные вытяжки основаны на вытеснении из почвы водорастворимых форм калия, большей части обменного и некоторой части калия мусковита, биотита, нефелина и других минералов. Непосредственное применение слабых растворов кислот непригодно для карбонатных почв, так как присутствующие в почве карбонаты будут нейтрализовать вытяжку. Поэтому применение такого рода вытяжек на карбонатных почвах требует предварительного или одновременного разрушения карбонатов.

Лимоннокислый метод Леммерманна-Фрезениуса

Описание метода дано выше, на стр. 92. Разложение карбонатов производят разбавленной (10%) соляной кислотой, а на почвах, содержащих значительные количества доломита, — раствором лимонной кислоты. Предварительное определение содержания карбонатов производят в кальциметре Шейблера (или другой системы). На основании данных определения рассчитывают количество раствора соляной или лимонной кислоты, необходимое для полного растворения карбонатов во взятой для анализа навеске почвы, и добавляют это количество кислоты к 1% раствору лимонной кислоты при смешивании с почвой. При этом необходимо стремиться к тому, чтобы титруемая кислотность вытяжки была близка к титруемой кислотности некарбонатных почв.

Трудность установления количества кислоты, необходимого для полного разрушения карбонатов, приводит к различным условиям конечной кислотности вытяжки, что вызывает расхождения в показаниях параллельных анализов.

II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОГО КАЛИЯ В ПОЧВАХ

Выбор вытеснителя для определения обменного калия на карбонатных почвах не безразличен. Применение слабых растворов соляной, серной и других кислот (0,02—0,05 н.)вообще затруднительно на этих почвах. Вытяжки растворами различных солей не дают однозначных результатов. Например, при вытеснении обменного калия нормальными растворами разных солей для одной и той

же почвы Гуссейнов получил: для сернокислого аммония — 79,0 мг, для хлористого аммония — 60,3 мг, для щавелевокислого аммония — 56,5 мг, для сернокислого магния — 48,5 мг, хлористого магния — 40,9 мг и хлористого кальция — 21,1 мг K_2O на 100 г почвы. Таким образом, наибольшей энергией вытеснения обладает ион аммония в сочетании с анионом серной кислоты.

1. Определение обменного калия по Д. Гуссейнову

Калий вытесняют 1,0 н. раствором сернокислого аммония. Такой вытеснитель, обладая большой энергией вытеснения калия, устраняет в то же время нежелательный переход относительно больших количеств кальция карбонатов в вытяжку.

Навеску почвы заливают пятикратным количеством нормального раствора сернокислого аммония, взбалтывают 5 минут, затем 5 минут отстаивают и фильтруют. В фильтрате калий определяют кобальтнитритным методом.

Для оценки потребности почвы в калийных удобрениях пользуются следующими показателями: если почва содержит по данным анализа более 74,5 мг калия на 100 г почвы, то внесение калийных удобрений излишне: в этом случае удобрение обычно не повышает величины урожая.

На карбонатных почвах Азербайджана было получено по данным метода: для 70 почвенных образцов — 30—50 мг, для 235 образцов — 50—100 мг и для 95 образцов — свыше 100 мг калия на 100 г почвы. На тех же почвах было установлено хорошее соответствие между количеством калия, определяемого по данному методу, и действием калийных удобрений; коэффициент корреляции, вычисленный нами по данным опыта, оказался равным: $r = 0{,}79 \pm 0{,}12$.

К недостаткам метода следует отнести: получение пониженных результатов на почвах, содержащих гипс, и опасность потери калия при прокаливании сухого остатка вытяжки для удаления иона аммония (температура разложения сернокислого аммония выше 513°).

2. Определение обменного калия по Протасову

Учитывая недостатки метода Гуссейнова, автор применил для вытеснения обменного калия раствор углекислого аммония. Разложение углекислого аммония начинается при 58°, так что опасения потери калия при прокаливании отпадают. Внесение в почву значительных количеств гипса не оказало влияния, по данным автора, на количество калия, определяемое по описываемому методу.

Одну и ту же навеску почвы в 20 г обрабатывают последовательно двумя равными порциями 0,2 н. углекислого аммония, при отношении почва: раствор, равном 1 : 20. При обработке почвы каждой порцией раствора вытяжку встряхивают 5 минут, отстаивают в течение 1 часа и фильтруют. Из каждой порции фильтрата берут, в зависимости от предполагаемого количества калия, от 100 до 150 мл и выпаривают. Пока происходит выпаривание фильтрата первой порции вытяжки, приготовляют из той же почвенной навески вторую вытяжку. После выпаривания калий определяют по кобальтнитритному методу в модификации Мильно. Метод дал на карбонатных почвах Средней Азии удовлетворительные результаты при изучении вопросов адсорбции калия, при оценке фона почвенного плодородия с целью выяснения потребности в калийных удобрениях и при изучении динамики калия в почвах.

III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОРНЕУСВОЯЕМОГО КАЛИЯ ПО ДИРКСУ И ШЕФФЕРУ

На почвах, имеющих pH >7, определение калия производят следующим образом: 100 г воздушно-сухой почвы помещают в колбу на 500 мл, добавляют 1 г химически чистого мела и взбалтывают в течение часа с 250 мл раствора углекислоты. После взбалтывания фильтруют по возможности быстро в бюхнеровскую колбу при отсасывании, с водоструйным насосом, и определяют калий кобальтнитритным методом. Для этого 200 мл фильтрата выпаривают на водяной

бане в чашках, добавляют для окисления органического вещества 3 мл пергидроля и снова выпаривают до почти сухого состояния. Остаток обрабатывают 10 мл воды и фильтруют в пробирку. Переносят 2 мл фильтрата в центрифужную пробирку, добавляют туда же 2 мл кобальтнитритного реактива и центрифугируют в продолжение 10 минут при 2 800—3 000 оборотов в минуту. После этого осадок декантируют, промывают 3 раза водой и титруют перманганатом калия, как обычно. Результат пересчитывают на 100 г почвы в миллиграммах K_2O; 1 мл 0,02 н. раствора марганцовокислого калия соответствует 0,18 мг K_2O.

Для дозировки удобрений автор рекомендует пользоваться следующей таблицей.

Таблица 8

Дозировка калийных удобрений по Дирксу и Шефферу в зависимости от содержания калия по данным анализа (в кг K_2O на га)

Количество K_2O в мг на 100 г почвы по данным анализа	0—0,5	0,5—1,0	1,0—1,5	1,5—2,0
Рожь и овес	80	60	40	—
Пшеница и ячмень	120	60-80	40—50	—
Картофель (250 ц/га навоза = = 120 кг K_2O)	160	100	60-80	40
Сахарная свекла:				
а) 250 ц/га навоза = 120 кг K_2O	120	40—80	—	—
б) 400 ц/га навоза = 200 кг K_2O	75	25—50	—	—

Если почва, по данным анализа, содержит более 2 мг K_2O на 100 г почвы, то на ближайшие 2 года внесение калийных удобрений для всех культур является излишним.

Метод дал, по Гизигеру, хорошую коррелятивную зависимость с методами определения калия по Нейбауэру, Митчерлиху и с количеством калия, вытесняемого раствором хлористого аммония. Нами получены, по данным автора, следующие коэффициенты корреляции:

1) на слабощелочных почвах: по методу Нейбауэра $r=0{,}841\pm0{,}073$, с обменным калием (вытеснение с NH_4Cl) $r=0{,}984\pm0{,}008$;

2) на средне- и сильнокарбонатных почвах по методу Нейбауэра $r=0{,}523\pm0{,}121$; по методу Митчерлиха $r=0{,}668\pm0{,}092$ и с обменным калием $r=0{,}671\pm0{,}091$.

Гизигер нашел описываемый метод вполне пригодным для определения потребности карбонатных почв в калийных удобрениях и дал следующее соотношение показателей обеспеченности почв калием, определяемых по описанному методу, по методу Нейбауэра и путем его вытеснения 1 н. раствором NH_4Cl (данные в миллиграммах K_2O на 100 г почвы):

Нейбауэр	Диркс и Шеффер	1 н. NH_4Cl
30—45	2,0—4,0	15—23
15—25	1,0—2,0	11—15
4—15	Менее 1,0	Менее 11

Хорошие результаты получены И. Сердобольским на карбонатных сероземах Средней Азии, где содержание калия, по данным метода, равнялось 444 — 1520 кг калия на 1 га.

ЛИТЕРАТУРА

Гуссейнов Д., Новый метод определения усвояемого калия в карбонатных почвах «Химиз. соц. земл.», № 5, стр. 53—57, 1935.

Леммерманн О., Методы почвенных исследований. Перев. с нем. И. А. и С. В. Моро. Под ред. Е. П. Троицкого, Е. Е. Успенского и С. С. Ярусова. С дополн. С. С. Ярусова и А. П. Крючковой, М., Сельхозгиз, 1937.

Протасов П. В. и Петрова О. Г., Применение кобальтнитритного метода Milne для определения калия в вытяжках из карбонатных почв, «Химиз. соц. земл.», № 12, стр. 61—64, 1939.

Протасов П. В., Методы определения обменного калия в карбонатных почвах, «Почвоведение», № 5, стр. 89—96, 1939.

Сердобольский И. П., Сравнительная оценка некоторых методов определения запасов усвояемого калия в карбонатных почвах Средней Азии (Совхоз Пахта-Арал), М.—Л., Ак. Наук СССР, Тр. Почв. Ин-та им. В. В. Докучаева, т. XX, стр. 71—93, 1939.

Gisiger L., Untersuchungen über die Löslichkeit des Bodenkalis und seine Aufnehmbarkeit durch die Pflanzen, «Bodenk. und Pflanzenern.», 2 (47), H. 1/2, S. 23—34, 1936/37.

Lemmermann O., Fresenius L. und Gerdum E., Ueber die Wirkung einiger Düngemittel von verschiedenen physiologischen bezw. chemischen Charakter auf die Reaktion des Bodens und die Höhe der Ernten., «Ztschr. f. Pflanzenern., Düng. und Bodenk.», T. B., Ig. 6, H. 6, 1927.

Amar Nath Puri, Estimation of replaceable Na and K, exchange capacity, and degree of alkalisation in alkali soils by ammonium carbonate extraction, «Soil sci.», V. 40, N 3, 249—254, 1935.

Ф. В. ТУРЧИН

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ ОБЕСПЕЧЕННОСТИ ПОЧВ АЗОТОМ

Основная масса азота почвы содержится в форме органических соединений. Минеральные формы азота — соли аммония и нитраты — содержатся в почве в подавляющем большинстве случаев в сравнительно небольших количествах — порядка 2—3% общего содержания азота в почве.

Общее содержание азота в почве колеблется от сотых долей процента для очень бедных песчаных почв до 0,5% для богатых гумусом мощных черноземных почв. Содержание азота в гумусе подвержено значительным колебаниям. По Ремезову, соотношение между углеродом и азотом (C : N) в почвах различных почвенно-климатических зон СССР колеблется в пределах от 4,6 до 11,5. Более узкое соотношение C:N было обнаружено для сероземов (Средняя Азия) и для подзолистых почв, более широкое соотношение (10—11) — для почв черноземного типа.

Азотистые органические вещества почвы по степени их подвижности могут быть подразделены на следующие три группы: 1) растворимые в воде азотистые органические соединения, являющиеся непосредственным источником образования минеральных азотистых соединений (аммиака, который в дальнейшем под влиянием нитрифицирующих бактерий окисляется в нитраты); 2) азотистые органические соединения, переходящие в раствор при гидролизе слабой кислотой: гидролизуемый слабой кислотой азот, повидимому, в течение сравнительно небольшого отрезка времени также может быть минерализован; 3) азотистые органические соединения, не гидролизуемые кислотой, являются малоподвижными и трудно поддаются минерализации в почве.

Непосредственными источниками азотистого питания растений в почвенных условиях являются аммонийные соли и соли азотной кислоты (нитраты) Содержание этих непосредственно усваиваемых растениями форм азота в почве в естественных условиях ее залегания весьма изменчиво. Оно зависит от целого ряда факторов — от химических свойств почвы и от влажности и температуры почвы, от физического состояния почвы, условий обработки и т. п. Естественно, что при таком непостоянстве состава почвы в отношении подвижных форм азота все наши суждения о степени обеспеченности почвы усвояемым азотом, основанные на данных соответствующего анализа пробы, взятой в какой-то случайный момент в жизни почвы, будут носить в значительной степени условный характер.

Поэтому, для того чтобы составить себе правильное представление о степени обеспеченности почвы усвояемым азотом, следовало бы не ограничиваться определением этих форм азота в образце почвы, взятом в тот или иной момент, а провести систематические исследования динамики этих соединений в почве по определенным периодам.

I. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ АЗОТА В ПОЧВЕ

1. Определение степени обеспеченности почвы усвояемым азотом по Кенигу и Газенбеймеру

Метод основан на обработке почвы 1% раствором сульфата калия с последующим определением общего азота в вытяжке. При обработке почвы сульфа-

том калия в вытяжку переходят нитраты, воднорастворимый и поглощенный аммоний и частично наиболее подвижные органические соединения азота.

Ход анализа. Берут 4 навески почвы по 50 г каждая и помещают в полулитровые колбы для взбалтывания. Затем колбы наполняют до черты (500 мл) 1% раствором сульфата калия, взбалтывают на аппарате Вагнера в течение 1 часа. Вытяжка из всех четырех колб отфильтровывается через складчатый фильтр; берут из общего фильтрата для определения азота 1 600—1 800 мл вытяжки и добавляют к ней несколько капель фенолсерной кислоты.[1] Подкисленная вытяжка выпаривается в большой фарфоровой чашке сначала на огне, потом на водяной бане до небольшого объема. Затем переносят вытяжку из чашки небольшими порциями воды в кьельдалевскую колбу. Вытяжку в колбе упаривают до небольшого объема (20—30 мл). По охлаждении в колбу прибавляют 20 мл фенолсерной кислоты по Иодльбауэру. Затем прибавляют 1—2 г очищенной промыванием водой цинковой пыли и 1—2 капли металлической ртути и производят сжигание обычным путем до обесцвечивания. Образовавшийся аммиак оттоняется в приемник с 20—30 мл 0,1 н. раствора серной кислоты. Избыток свободной H_2SO_4 оттитровывается 0,1н. раствором щелочи в присутствии индикатора метилрот.

1мл 0,1 н. раствора H_2SO_4, пошедшей на связывание аммиака, соответствует 1,4 мг азота (N).

Авторы метода считают, что почва недостаточно обеспечена усвояемым азотом, если содержание в ней азота, растворимого в 1% растворе K_2SO_4, не достигает 140—150 мг на 1 кг почвы.

Сопоставление результатов полевых опытов с показаниями метода Кенига и Газенбеймера, произведенное различными исследователями, показывает, что этот метод, повидимому, не является достаточно надежным для установления действительной степени обеспеченности почвы азотом: по данным A. Němec, почвы, характеризующиеся совершенно различной эффективностью азотных удобрений, очень мало различались по содержанию в них азота, растворимого в 1% K_2SO_4.

Вагнер (R. Wagner) в результате своих исследований также пришел к выводу, что метод Кенига и Газенбеймера малопригоден для определения потребности почв в азотных удобрениях. Иные результаты были получены в опытах Гойя (S. Goy) с картофелем: по данным этого автора, в 90% всех случаев показания метода Кенига и Газенбеймера совпадали в результатами полевых опытов.

2. Определение подвижного азота в почве по Тюрину и Кононовой

Метод основан на обработке почвы на холоду 0,5 н. раствором серной кислоты и последующем определении общего количества азота, перешедшего в вытяжку. В этих условиях учитывается как минеральный азот (NH_3 и NO_3), так и легко гидролизуемый органический азот, который может рассматриваться как непосредственный источник образования минеральных форм азота в почве в течение ближайшего отрезка времени.

20 г воздушно-сухой почвы, просеянной через сито с диаметром отверстий в 1 мм, тщательно взбалтывается в течение 3 минут со 100 мл 0,5 н. H_2SO_4 и оставляется стоять на ночь (16—18 часов). По истечении этого времени вытяжку фильтруют через сухой фильтр. 25—50 мл полученного фильтрата берут в коническую колбу емкостью на 100—120 мл, прибавляют 0,5 г смеси цинковой пыли с восстановленным железом (9Zn : 1Fe) и нагревают до кипения и полного растворения прибавленной смеси; колбочку во время нагревания закрывают воронкой во избежание выбрасывания жидкости из колбы. По охлаждении прибавляют 5 мл концентрированной H_2SO_4 (уд. в. 1,84) и выпаривают жидкость на эternитовой плитке или слабом газе до появления паров SO_2 и побурения остатка. В остатке определяют общий азот микрохромовым методом по Тюрину. Для этого к остатку прибавляют 2,0 мл 20% раствора хромовой кислоты, кол-

[1] Способ приготовления фенолсерной кислоты описан ниже, на стр. 120.

бочку закрывают маленькой воронкой и кипятят энергично не менее 10 минут после появления в колбе густых белых паров (до полного позеленения жидкости). Затем колбе дают охладиться и переносят ее содержимое в другую коническую колбу на 200—250 мл, ополаскивая первую колбу дистиллированной водой. Общее количество жидкости должно быть 100—120 мл. К жидкости прибавляют 20 мл 50% NaOH, опускают кусочек цинка для равномерности кипения и аммиак отгоняют в приемник с 10—15 мл 0,02 н. раствора H_2SO_4. Объем дистиллята должен составлять около 50 мл. Остаток несвязанной кислоты титруют 0,02 н. NaOH в присутствии индикатора метилрота. Перед титрованием дистиллят необходимо предварительно прокипятить для удаления CO_2.

1 мл пошедшей на связывание аммиака 0,02 н. H_2SO_4 соответствует 0,28 мг N. При очень малом содержании подвижного азота определение последнего в дистилляте производится колориметрически с реактивом Несслера.

Результаты выражают в миллиграммах азота на 1 кг воздушно-сухой почвы. Необходимо вводить поправку на холостое определение.

Авторы метода считают, что почвы, содержащие более 60 мг (на 1 кг почвы) определяемого по их методу азота, слабо нуждаются в азотных удобрениях: почвы, содержащие от 40—45 до 60 мг азота (на 1 кг почвы), могут быть характеризованы как средне нуждающиеся в азоте, а почвы, содержащие менее 40 мг азота на 1 кг, относятся к сильно нуждающимся в азоте почвам.

Нужно, однако, отметить, что во многих случаях вряд ли можно руководствоваться предлагаемыми показателями для практического использования результатов метода. Потребность растений в азоте зависит как от природы самих растений, так и от степени обеспеченности их другими факторами роста. Найденное в почве количество азота для одних условий может считаться достаточным, а для других — недостаточным. Например, содержание усвояемого азота в почве может быть достаточным при культуре овса и совершенно недостаточным при культуре конопли или сахарной свеклы. Кроме того, в связи с большой изменчивостью в содержании подвижных форм азота в одной и той же почве в естественных условиях ее залегания, данные, полученные по этому методу (это в равной степени относится и к другим лабораторным методам), нужно рассматривать лишь как известные ориентировочные показания.

3. Метод определения потребности почв в азоте по Немецу и Копповой (A. Němec u. Koppova)

Авторы метода считают, что на основании анализа свежих образцов почвы на содержание в них нитратов и аммиака (воднорастворимого и поглощенного) можно судить о степени потребности почвы в азотном удобрении. Исследование почвы в этом направлении сводится к следующим приемам:

1) Определение нитратов: 50 г свежей предварительно высушенной до воздушно-сухого состояния почвы взбалтывают в течение 2 часов с 200 мл воды (не содержащей нитратов) и фильтруют. В вытяжке после свертывания органических коллоидов при помощи CaO и отфильтровывания их определяют нитраты колориметрически при помощи дисульфофеноловой кислоты.

2) 100 г свежей предварительно высушенной до сухого состояния почвы взбалтывают 2 часа с 200 мл 0,5 н. раствора NaCl (свободного от NH_4); 100 мл отфильтрованной вытяжки разбавляют водой до 300 мл, прибавляют 2 г магнезии и отгоняют аммиак в приемник, содержащий 5 мл 1/7 н. HCl, до тех пор, пока в приемнике не наберется 200 мл отгона. В дистилляте определяется содержание NH_4 колориметрическим методом при помощи реактива Несслера.

Азот нитратов и аммиака суммируется и пересчитывается в миллиграммы на 1 кг почвы.

Авторы метода считают, что почвы, содержащие более 75 мг азота ($NO_3 + NH_3$), достаточно обеспечены усвояемым азотом.

4. Определение нитрифицирующей способности почвы по Вакcману

Метод сводится к определению нитратов в почве, поставленной в оптимальные условия температуры и влажности. Если при этих условиях почва показы-

вает слабую нитрификационную способность, то причиной этого может служить или отсутствие материала для образования нитратов, или неблагоприятное влияние кислотности почвы. Для расчлененного выяснения этих причин проводят соответствующую серию опытов с внесением сульфата аммония (источник для образования нитратов), $CaCO_3$ (для устранения вредного влияния кислотности) и органических азотсодержащих веществ (аммонификация и последующая нитрификация органического азота).

В соответствии с этим опыт проводится по следующей схеме:

1. Естественная почва (навеска почвы 100 г).
2. Почва (100 г)+0,15 г $(NH_4)_2SO_4$.
3. Почва (100 г)+0,15 г $(NH_4)_2SO_4$+0,2 г $CaCO_3$.
4. Почва (100 г)+ органический азот 30 мг N (люпиновая мука, кровяная мука, хлопковый жмых и т. п.).

Навески почвы помещают в предварительно взвешенные конические колбы. Добавленные к почве удобрения должны быть тщательно перемешаны с почвой. Доводят влажность почвы до 50—60% полной влагоемкости. Колбы с исследуемыми образцами почв неплотно затыкают ватой и помещают в термостат, в котором поддерживается температура в 28—30°. Время от времени производят взвешивание и подливают воду, поддерживая все время влажность почвы на указанном выше уровне.

Нитраты определяют после выдерживания исследуемых образцов почвы в указанных условиях в течение 15—30 дней. Содержание нитратов в исходной почве должно быть известно. Кроме нитратов, целесообразно определить pH и содержание аммиачного азота.

Интенсивность нитрификационного процесса в почве, определяемая указанным путем, является известным показателем степени обеспеченности почвы подвижным азотом.

5. Методы диагностирования обеспеченности в почве азотистого питания растений по содержанию нитратов в тканях растений

К этой группе относятся методы Гоффера, Меллер-Арнольда, Никласа и Гранделя, Давтяна. Все эти методы основаны на свойстве раствора дифениламина в серной кислоте давать в присутствии нитратов голубое окрашивание, причем интенсивность окраски и быстрота реакции находятся в прямом соотношении с количеством нитратов. Опуская срез ткани растения, выращенного на исследуемой почве, в каплю раствора дифениламина, по скорости появления и интенсивности окраски судят о содержании нитратов в испытуемой растительной ткани.

Так как авторы метода полагали, что содержание нитратов в растениях зависит от степени обеспеченности почвы азотом, то на основании показаний дифениламиновой реакции считалось возможным судить о степени потребности почв в азоте.

Ниже дается описание наиболее разработанного из этой группы методов — метода Меллер-Арнольда.

Автор метода считает, что из полевых растений наиболее пригодны для испытания по его методу сахарная свекла, картофель, пшеница и рожь, а из дикорастущих растений — Taraxacum officinale, Papaver rhocas, Veronica Hederif.

В поле срезают бритвой или ножом стебли одного из названных растений. Конец стебля тотчас же погружают в раствор дифениламина (несколько капель) в фарфоровой чашке. Соответственно быстроте и интенсивности реакции ставятся следующие отметки:

4— если конец стебля и раствор дифениламина темносиние . . . . . Почва не нуждается в азоте
3— если срез стебля темносиний . . . . . Почва слабо нуждается в азоте
2— если проводящие пучки темносиние . . . . Почва средне нуждается в азоте
1— если проводящие пучки вначале синие, а потом переходят в красный или коричневый цвет . . . . . Почва нуждается в азоте

0— если весь срез моментами окрашивается в красный или коричневый цвет . . . . . Почва сильно нуждается в азоте

С одного места делянки берется около 10 проб. Относительная отметка для данного участка почвы устанавливается следующим образом.

Приводим данные из 10 определений:

Отметка	Число случаев	Произведение отметки на число случаев
4	3	12
3	5	15
2	1	2
1	—	—
0	1	—
	Сумма 10	29

Средняя отметка $\frac{29}{10} = 2{,}9$, т. е. почва слабо нуждается в азоте.

Относительно применимости метода Меллер-Арнольда и сходных с ним методов для диагностирования потребности почвы в азоте следует указать прежде всего, что содержание нитратов в растениях не всегда может служить критерием степени богатства почвы усвояемым азотом.

Содержание нитратов в растениях зависит не только от концентрации нитратов в почве, но и от степени обеспеченности почвы другими элементами питания, от состояния влажности почвы и от ряда других трудно учитываемых факторов. Например, при недостатке фосфора растения не в состоянии быстро перерабатывать нитраты в азотистые органические соединения, поэтому в этих условиях даже при относительной бедности почвы азотом в растениях могут накапливаться нитраты в повышенных количествах. И, наоборот, при хорошей обеспеченности растений фосфором и другими элементами минерального питания и при наличии достаточно благоприятных метеорологических условий растения в стадии их наиболее активного роста настолько быстро перерабатывают нитратный азот в органические соединения, что даже при достаточно хорошей обеспеченности почвы азотом в растениях в этих условиях не удается обнаружить нитраты в заметных количествах. По этим причинам методы Меллер-Арнольда, Гоффера и аналогичные методы, предложенные другими авторами, могут давать лишь некоторые ориентировочные данные, которые могут быть использованы при соответствующем учете степени обеспеченности почвы другими питательными элементами (фосфором и калием).

II. МЕТОДЫ АНАЛИЗА АЗОТИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПОЧВЕ

1. Определение общего азота по Кьельдалю и Иодльбауэру

Содержащиеся в почве азотистые органические вещества при нагревании с крепкой серной кислотой разрушаются, при этом весь азот превращается в аммиачную форму. Серная кислота при этом действует как окислитель. Окисляя углерод органического вещества в углекислоту, а водород—в воду, серная кислота при этом раскисляется в сернистый газ, который и восстанавливает азот вещества в аммиак. Последний связывается серной кислотой в виде сульфата аммония.

В дальнейшем образовавшийся таким путем сульфат аммония разлагается до аммиака прибавлением избытка щелочи, аммиак отгоняют в приемник с титрованной серной кислотой и по количеству пошедшей на связывание аммиака кислоты вычисляют содержание азота во взятой для анализа пробе.

Метод Кьельдаля, вообще говоря, достаточно удобен и точен, но при значительном содержании в почве нитратного азота может давать пониженные резуль-

таты, так как нитратный азот неполностью учитывается по этому методу. Поэтому для точного определения азота в почвах с высоким содержанием нитратов применяют способ Иодльбауэра.

Способ Иодльбауэра отличается от способа Кьельдаля тем, что почву сжигают не с серной кислотой, а с феполсерной кислотой (фенолсерная кислота приготовляется растворением 40 г чистого фенола в 1 л концентрированной H_2SO_4 уд. в. 1,84). Дальнейший ход анализа тот же, что и при способе Кьельдаля.

Ход анализа. Навеска почвы от 5 до 25 г, в зависимости от предполагаемого содержания в ней азота, помещается в кьельдалевскую круглодонную колбу, затем в колбу приливают 25 мл концентрированной серной кислоты уд. в. 1,84. Кислоту следует приливать таким образом, чтобы она сполоснула стенки горлышка колбы и смыла находящиеся на них частички почвы; затем в колбу вносят 2—3 капли ртути и перемешивают содержимое; помещают колбу под тягу и начинают нагревать на горелке сначала очень осторожно, на слабом огне, предупреждая начинающееся выползание пенящейся жидкости побалтыванием или прибавлением парафина в количестве около 0,5 г; когда образование пены прекратится, огонь постепенно усиливают и кипятят жидкость до тех пор, пока она совершенно не обесцветится. Вместо ртути для ускорения реакции окисления органического вещества можно прибавлять 0,2—0,3 г $CuSO_4$. После того как прекратится образование пены, для ускорения реакции можно добавлять кристаллической K_2SO_4.

После обесцвечивания жидкости приступают к отгонке аммиака. Для этого содержимое колбы (после охлаждения) осторожно разбавляют водой и переносят в колбу для отгона аммиака. Колбу Кьельдаля несколько раз споласкивают водой, смывая промывные воды в колбу для отгона. В остывшую отгоночную колбу прибавляют осторожно по стенке колбы 80—100 мл крепкого (50%) раствора едкого натра для вытеснения аммиака (едкого натра надо прибавить столько, чтобы жидкость в колбе имела сильнощелочную реакцию). При приливании едкого натра колбу держат в левой руке несколько наклонно и не изменяют ее положения во все время приливания щелочи; правой рукой из мерного цилиндра приливают по стенкам колбы едкий натр; при таком способе вливания весь едкий натр располагается под кислотой, и нет никакой опасности улетучивания аммиака. После приливания щелочи в колбу вносят 1—2 г цинковой пыли (для разрушения меркурамидных соединений, образующихся при применении ртути для ускорения сжигания органического вещества; если сжигание производилось с $CuSO_4$ без ртути, то цинковой пыли вносить не нужно), отгоночную колбу присоединяют к холодильнику и энергично встряхивают. Предварительно в приемник вносят 30—50 мл точно отмеренного титрованного 0,1 н. раствора H_2SO_4. Отгоночную колбу нагревают, перегоняя аммиак вместе с парами воды до тех пор, пока в нескольких каплях дистиллята не будет получаться желтое окрашивание от реактива Несслера. Обычно полнота отгона аммиака наступает, когда перегонится половина жидкости. По окончании отгона отнимают приемник, ополоснув дистиллированной водой дистилляционную трубку, и титруют избыток серной кислоты 0,1 н. раствором едкого натра в присутствии индикатора метилрота.

1 мл 0,1 н. H_2SO_4, пошедшей на связывание аммиака, соответствует 1,4 мг N. Содержание азота вычисляют в процентах на сухую почву. Если почему-либо приходится работать с очень малыми навесками почвы, то определение NH_3 в дистилляте (после отгона NH_3) можно производить колориметрически с реактивом Несслера. В этом случае необходимо вводить поправку на холостое определение.

2. Определение нитратного азота

Для определения нитратного азота приготовляют водную вытяжку из почвы. Отношение воды к почве может быть различным в зависимости от содержания нитратов в почве. Для большинства почв обычно берут пятикратное количество воды по сравнению с навеской почвы. Так как нитраты легко растворяются в воде, то достаточно трехминутного встряхивания почвы с водой для перехода

нитратов в раствор. Фильтрование вытяжки ведется через складчатые фильтры, при этом на фильтр надо наливать не отстоявшуюся вытяжку, а вместе с почвой, так как слой почвы на фильтре в значительной степени задерживает коллоидальные минеральные частицы. Первые порции фильтрата отбрасывают (для приготовления вытяжки обычно берется навеска почвы в 100 г). В полученном фильтрате учитывают содержание нитратов.

а) *Определение нитратов колориметрическим методом с дисульфофеноловой кислотой*

Этот метод основан на учете интенсивности желтой окраски, образующейся при взаимодействии нитратов с дисульфофеноловой кислотой и при последующей обработке прореагировавшей смеси раствором щелочи или аммиака. Происходящие при этом реакции могут быть представлены следующими уравнениями:

1. $\underset{\text{дисульфофеноловая кислота}}{C_6H_3OH(HSO_3)_2} + 3HNO_3 = \underset{\text{тринитрофенол}}{C_6H_2OH(NO_2)_3} + 2H_2SO_4 + H_2O$

2. $\underset{\text{тринитрофенол}}{C_6H_2OH(NO_2)_3} + NH_3 = \underset{\text{желтый нитропродукт}}{C_6H_2(NO_2)_3ONH_4}$

Ход анализа. 50 мл вытяжки или другой объем, в зависимости от содержания нитратов в почве, выпаривают досуха на водяной бане в фарфоровой чашке; к сухому остатку прибавляют 1 мл дисульфофеноловой кислоты и тщательно размешивают закругленным концом стеклянной палочки. Через 10 минут прибавляют около 15 мл воды и аммиака (вместо аммиака можно применять 20% раствор едкого кали или натра) до щелочной реакции; затем раствор переносят в мерную колбу на 100 мл, доливают водой до черты и сравнивают в колориметре с образцовым колориметрическим раствором. Если интенсивность окраски испытуемого раствора слишком велика для непосредственного сравнения, то берут определенную часть его и разводят до известного объема. При наличии в вытяжке значительных количеств хлоридов предварительно удаляют из анализируемого раствора хлор-ион путем осаждения его с сернокислым серебром, не содержащим азотной кислоты. Если вытяжка богата аммонийными солями, то для устранения понижающего их влияния на результаты определения к вытяжке перед ее выпариванием прибавляют в небольшом количестве раствор K_2SO_4. Метод позволяет производить определение нитратов при содержании не ниже чем 0,05 мг NO_3 в анализируемой жидкости (в испытуемом растворе).

Реактивы

1) *Дисульфофеноловая кислота:* 3 г чистого кристаллического фенола смешивают с 20,1 мл серной кислоты уд. в. 1,84 и нагревают 6 часов при 100°, помещая неплотно закрытую склянку в кипящую воду; приготовленный таким образом реактив может выкристаллизоваться, особенно в холодное время; для перевода его в раствор прибегают к нагреванию; воды нельзя добавлять.

2) *Аммиак*, уд. в. 0,9, разбавляется наполовину водой.

3) *Образцовый раствор нитрата*: 0,163 г химически чистого сухого KNO_3 растворяют в воде и разводят до 1 л; берут 100 мл этого крепкого раствора и доводят водой до 1 л; последний раствор является рабочим образцовым и содержит 0,01 мг NO_3 или 0,00226 мг N в 1 мл.

4) *Образцовый колориметрический раствор*. 20 мл рабочего образцового раствора (3) выпаривают досуха в фарфоровой чашке на водяной бане, сухой остаток обрабатывают точно так же, как испытуемый раствор.

б) *Определение нитратов при помощи дифениламина в модификации Рима* (Riehm)

При добавлении раствора дифениламина в серной кислоте к раствору, содержащему нитрат-ион, появляется синяя окраска. Реакция очень чувствительна,

однако дифениламин дает синюю или фиолетовую окраску с нитритами, окисным железом, ванадием, хлоратами и некоторыми другими окислителями.

Реактивы

1) *Раствор дифениламина*: 50 мг дифениламина + 380 мл воды дополняют до 1 л концентрированной серной кислотой при охлаждении до комнатной температуры. Серная кислота должна быть предварительно прокипячена 15 минут с хлористым калием (около 5 г KCl на 1 л H_2SO_4).

2) *Нитратный раствор для цветовой* (стандартной) *шкалы*: 163 мг KNO_3 на 1 л воды, содержащей 2% KCl.

3) *2% раствор* KCl, не содержащий нитратов, нитритов и других веществ, реагирующих с дифениламином.

Ход анализа. 5 г свежей или просушенной почвы взбалтывают с 50 мл 2% раствора хлористого калия в течение 30 минут. Вытяжку отфильтровывают. К 2 мл вытяжки прибавляют 5 мл раствора дифениламина (1), взбалтывают, охлаждают до комнатной температуры (держат около 10 минут в воде при температуре 10—15°, снова взбалтывают и оставляют на 2 часа. Одновременно приготовляют стандартную цветовую шкалу; для этого нитратный раствор (2) разбавляют раствором 2% хлористого калия (3) с таким расчетом, чтобы получить три раствора с 20, 6 и 3 мг NO_3 в 1 л. Эти стандартные растворы обрабатывают дифениламином (1) точно так же, как и испытуемые растворы. Прибавление дифениламина во все растворы должно быть сделано в пределах 20 минут. После двухчасового стояния из темносинего раствора, содержащего 20 мг NO_3 в 1 л, разбавлением 50% серной кислотой (объемные проценты) готовят цветовую шкалу желательной степени дробности. Окрашенные растворы с 6 и 3 мг NO_3 на 1 л служат для проверки шкалы. Если при проверке получилось совпадение интенсивности окраски этих растворов с соответствующими звеньями цветовой шкалы, изготовленной путем разбавления раствора, содержащего 20 мг NO_3, то шкала верна, и можно сравнивать окраску испытуемого раствора с окраской ее звеньев.

Если при прибавлении дифениламина (1) к испытуемому раствору немедленно появляется синяя окраска, то это указывает на присутствие нитритов. В этом случае надо предварительно разложить нитриты; для этого к 10 мл вытяжки прибавляют 20 мг мочевины и 1 каплю концентрированной H_2SO_4 и оставляют стоять на ночь. Нитриты при этом полностью разрушаются, нитраты же вовсе не затрагиваются. После этого в жидкости определяют нитраты по вышеизложенному способу. Если испытуемая жидкость содержит больше 10 мг NO_3 на 1 л, то получающаяся синяя окраска слишком интенсивна для сравнения, поэтому разбавляют ее в несколько раз 50% H_2SO_4 (объемные проценты) и тогда сравнивают с соответствующими звеньями стандартной цветовой шкалы.

Приготовленная изложенным выше способом цветовая шкала годна для употребления в течение 2—3 дней; однако при анализе следует каждый раз проверять ее на растворе с известным содержанием нитратов.

Если производится небольшое количество определений, а результат желательно иметь уже через час, то в этом случае применяют более концентрированный раствор дифениламина, который приготовляется путем растворения 17 мг дифениламина в 35 мл H_2O + 65 мл концентрированной H_2SO_4. Скорость реакции при применении этого раствора дифениламина значительно больше, чем при применении раствора (1).

Определение нитратов по дифениламиновому методу менее точно, чем с дисульфофеноловой кислотой. Некоторое преимущество дифениламинового метода заключается в том, что в этом случае нет надобности предварительно выпаривать вытяжку.

3. Определение нитритов в водной вытяжке из почвы (по Гриссу)

Метод основан на колориметрировании красной окраски, получающейся при обработке слабых растворов нитрита смесью уксуснокислого α-нафтиламина и сульфаниловой кислоты в уксусной кислоте. Метод очень чувствителен.

Ход анализа. К 40 мл исследуемого раствора (водной вытяжки) прибавляют 8 мл нитритного реактива и доводят водой до 50 мл; в то же время готовят образцовый колориметрический раствор; после 15-минутного стояния сравнивают в колориметре интенсивность окраски в испытуемом и стандартном растворе.

Реактивы

Нитритный реактив получается путем смешивания равных объемов раствора сульфаниловой кислоты (*а*) и уксуснокислого раствора α-нафтиламина (*б*).

а) Раствор сульфаниловой кислоты: 0,5 г химически чистой сульфаниловой кислоты растворяют в 100 мл уксусной кислоты уд. в. 1,04.

б) Раствор α-нафтиламина: 0,1 г α-нафтиламина кипятят с 20 мл воды и процеживают через хорошо промытую хлопчатобумажную ткань в 180 мл уксусной кислоты уд. в. 1,04.

Смесь растворов (*а*) и (*б*) готовят непосредственно перед определением.

2) *Образцовый раствор нитрита*: 0,0836 г химически чистого $AgNO_2$ растворяют в воде, к раствору прибавляют NaCl до прекращения выпадения AgCl; раствор доводят до 250 мл, сильно встряхивают и оставляют в темноте, пока осадок не осядет; 10 мл раствора разводят до 100 мл водой, не содержащей нитритов; раствор сохраняют в плотно закупоренной склянке в темноте. 1 мл этого раствора содержит 0,01 мг NO_2.

Чистое азотистокислое серебро приготовляется прибавлением к концентрированному горячему раствору азотнокислого серебра (16 частей) концентрированного горячего раствора азотистокислого калия (10 частей); отделяют маточный раствор фильтрацией с помощью насоса: азотистокислое серебро снова растворяют в возможно меньшем количестве горячей воды, дают раствору охладиться и кристаллическую массу отделяют отжиманием; немедленно высушивают на водяной бане и хранят в плотно закрытой склянке в темноте.

3) *Образцовый колориметрический раствор*: 10 мл образцового раствора (2) разводят до 80 мл водой, прибавляют 16 мл нитритного реактива и доводят водой до 100 мл.

4. Определение аммиака посредством реактива Несслера в водной и солевой (NaCl) вытяжке из почвы

Принцип метода. Реактив Несслера (щелочной раствор K_2HgJ_4) дает с ионом аммония соединение состава $HgOHg(NH_2)J$, окрашенное в оранжевый цвет. Если испытуемая жидкость содержит больше нескольких миллиграммов NH_4 на 100 мл, то выпадает оранжевый осадок; при меньших концентрациях жидкость окрашивается в желтый цвет и до коричневого. Предельная концентрация NH_4, допускающая определение его по этому методу, равна 0,002 мг NH_4 в 1 мл. Интенсивность окраски испытуемого раствора сравнивают в колориметре с окраской стандартного раствора.

Ход анализа. Определенный объем испытуемого раствора, в зависимости от предполагаемого содержания в нем аммиака, помещают в мерную колбу на 50 мл и разводят водой до 45 мл; затем прибавляют 2 мл реактива Несслера, доводят водой до метки и сравнивают в колориметре с окраской образцового раствора.

Если испытуемый раствор содержит кальций и особенно магний, то при прибавлении к нему реактива Несслера получается заметная опалесценция, мешающая определению аммиака; для устранения вредного влияния солей кальция и магния в испытуемый раствор перед прибавлением реактива Несслера вливают 2 мл 50% водного раствора сегнетовой соли.

Реактивы

1) *Реактив Несслера*. Раствор хлорной ртути (17 г $HgCl_2$ в 300 мл) вливают в раствор иодистого калия (35 г KJ в 100 мл), пока красный осадок иодистой ртути не перестанет растворяться; тогда раствор доводят до 1 л 20% раствором

едкого натра и опять прибагляют раствор хлорной ртути, пока не появится неисчезающий осадок; раствор оставляют стоять до полного просветления и хранят в плотно закрывающейся склянке; цвет его должен быть светложелтый; если же он бесцветен, то нужно еще прибавить хлорной ртути; время от времени необходимо проверять чувствительность реактива посредством разбавленного раствора хлористого аммония.

2) *Образцовый раствор хлористого аммония.* Растворяют в воде 0,7405 г химически чистого NH_4Cl и доводят до 1 л; 10 мл этого раствора разводят водой до 500 мл. Этот образцовый раствор содержит 0,005 мг NH_4 (или 0,0039 мг N) в 1 мл.

3) *Образцовый колориметрический раствор.* 10 мл образцового раствора (2) разводят водой до 90 мл, добавляют 4 мл реактива Несслера и доводят до 100 мл водой.

Содержащийся в почве аммиак только частично переходит в водную вытяжку, бо́льшая же часть аммиака находится в поглощенном состоянии. Поэтому для учета всего аммиачного азота в почве необходимо вытеснить поглощенный аммоний путем обработки почвы раствором хлористого натрия.

По Коневу, определение поглощенного аммония производится следующим образом.

В литровую бутыль вносят 20 г свежей почвы, приливают 600 мл 0,05 н. раствора хлористого натрия и для предотвращения микробиологических процессов добавляют 0,5 мл толуола. Бутыль закрывают каучуковой пробкой и взбалтывают на ротаторе в течение 1 часа; по прошествии указанного времени вытяжку фильтруют через предварительно промытый складчатый фильтр; первые порции фильтрата отбрасывают. В фильтрате определяют аммиак колориметрически с реактивом Несслера. При этом перед прибавлением реактива Несслера в испытуемый раствор необходимо прилить 2—4 мл 50% раствора сегнетовой соли.

ЛИТЕРАТУРА

Гедройц К. К., Химический анализ почвы, 1932.

Давтян Г. С., К разработке некоторых деталей метода Hoffer для определения потребности хлопчатника в азотных удобрениях. «Химиз. соц. землед.», № 3, 1934.

Конев Д. А., О методах определение аммиака в почве. «Научно-агрономический журнал», № 2, 1929.

Лебедянцев А. Н. Методика исследования нитрификационного процесса в почве колориметрическим способом Грандваля Ляжу. «Труды Шатиловской сельскохозяйственной опытной станции». серия 1, химическая лаборатория. в. 1, 1915.

Леммерманн О., Методы почвенных исследований. Перевод с немецкого, М., 1937. Спутник агрохимика, Сельхозгиз, М., 1940.

Тюрин И. В. и Кононова М. М. О новом методе определения потребности почв в азоте. «Труды почвенного института им. В. В. Докучаева», т. X, в. 4, 1934.

Тюрин И. В. и Кононова М. М., «Труды почвенного института им. В. В. Докучаева», т. XII, 1935.

Hoffer, «Ind. Agr. Exp. Sta. Bul.», 298, 1926.

Hoffer, «Journ. Amer soc agr», v. XVIII 1926.

König J. u. Hasenbäumer J., Die Ermittlung des Düngebedürfnisses des Bodens. «Ztschr. f. Pflanzenern., Düng. u. Bodenk.», Bd. III, 497, 1924.

König J., Die Ermittlung des Düngebedürfnisses des Bodens, Berlin, 1929.

Möller-Arnold u. Feichtingen, Der Feldversuch in der Praxis, Wien, 1929.

Nemèc A., Proceedings and papers of the second Intern. congress of soil science. Kommission IV, Leningrad—Moscow, 1932.

Nemèc A. u. Koppová A. «Ztschr. f. Pflanzenern., Düng. u. Bodenk.», A. 23, H. 3—4, 1932.

Niklas H. u. Grandel F., Ueber die Beziehungen zwischen Pflanzen und Bodennitraten. «Naturwissenschaft und Landwirtschaft», H. 12, 1927.

Riehm H. «Ztschr. f. Pflanzenern., Düng. u. Bodenk.», Bd. VII A, S. 22, 1926.

Waksman S. A. Principles of soil microbiology, 1927.

Е. В. БОБКО

СОДЕРЖАНИЕ ВАЖНЕЙШИХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ СССР И МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ИЗ НИХ

1. СОДЕРЖАНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ СССР

Работами последних лет установлено, что растениям и животным необходим ряд элементов, до сих пор не входивших в списки питательных веществ. Вследствие недостатков методики исследования, как химической, так и физиологической и агрохимической, эти элементы ускользали от аналитика при химическом анализе и проскальзывали против желания агрохимика в питательные среды. Даже самые простые питательные смеси, состоящие всего из трех солей, не были свободны от ряда примесей. Если же соли в таких смесях предварительно тщательно очищались кристаллизацией, то растения или не развивались, или плохо развивались и редко выходили из категории так называемых «предельных» растений. Лучше всего развивались злаки, и из них известный своей неприхотливостью овес, растения же из других семейств нередко совершенно не росли на таких смесях. Лишь после того как были разработаны методы, позволяющие учитывать ничтожнейшие количества вещества, явилась возможность утверждать с большой вероятностью, что в состав растений и животных входят все элементы, образующие периодическую систему Менделеева, и что многие из элементов, присутствие которых в организмах считалось случайным, оказались абсолютно необходимыми для их развития. Среди таких элементов, названных микроэлементами в связи с тем, что содержание их в живом веществе не превышает 0,01%, в первую очередь заслуживают упоминания следующие:

1. Бор
2. Марганец
3. Медь
4. Цинк
5. Никель
6. Кобальт
7. Мышьяк
8. Молибден
9. Иод
10. Радиоактивные элементы

Особняком стоят такие элементы, как фтор и селен, которые оказывают резко выраженное отрицательное действие уже при небольшом содержании в почве, не превышающем нескольких частей на миллион.

Для того чтобы иметь отправную точку, приведем сначала весовые кларки интересующих нас элементов.

Получается следующая картина (Ферсман, 1939):

Бор	5×10^{-3}	Мышьяк	5×10^{-4}
Марганец	0,10	Молибден	1×10^{-3}
Медь	0,01	Иод	1×10^{-4}
Цинк	0,02	Радий	2×10^{-10}
Никель	0,02	Селен	8×10^{-5}
Кобальт	2×10^{-3}		

Перейдем к описанию содержания отдельных элементов в почвах.

Бор. Методика определения бора в почвах и горных породах довольно сложна и число надежных анализов невелико. По Гольдшмидту и Петерсу (1932), содер-

жание бора в осадочных породах выше, чем в изверженных, доходя до 0,1% B_2O_3. Кук (Cook, 1922) находил в американских почвах от следов до 0,00014% H_3BO_3. Однако Хализев (1934) считает, что метод, которым пользовался Кук, недостаточно чувствителен. Терликовский и Новицкий (Terlikowski i Nowicki, 1932) находили в почвах Польши от 1 до 14 мг/кг, причем содержание бора было до некоторой степени пропорционально содержанию гумуса.

Скотт и Уэб (Scott a. Webb, 1932), анализируя американские почвы, извлекали бор горячей водой в отношении 1 : 1 и находили в вытяжках из нормальных почв от 0,05 до 0,5 мг бора на 100 г почвы. В почвах цитрусовых садов они находили от 0,055 до 0,3 мг на 100 г почвы. В последнем случае растения несколько страдали от избытка бора.

Гольдшмидт и Петерс (1932) находили в почвах Германии от 0,0005 до 0,01% B_2O_3.

Перейдем теперь к вопросу о содержании бора в почвах СССР. Трудность методики определения валового содержания бора в почвах заставляла ограничиваться анализом водной вытяжки. Такие анализы были проведены под руководством автора А. Горбуновой (см. Бобко и Матвеева, 1936) и Т. Д. Дубашевой (см. сборник «Микроудобрения». Труды ВИУАА, 1937). В первом случае экстрагирование производилось холодной водой при отношении воды к почве, как 2 : 1, во втором случае для экстракции был применен аппарат Сокслета в модификации Еременко и экстрагирование велось горячей водой. Получены следующие результаты (табл. 1).

Таблица 1.

Содержание бора в водных вытяжках и повторных экстрактах из почв

Водные вытяжки		Экстракты			
название и происхождение почвы	содержание бора в мг/кг	название и происхождение почвы	продолжительность экстрагирования в часах	номер вытяжки при последовательном экстрагировании	содержание бора в мг/кг
Серозем из Алма-Ата	0,25	Чернозем деградированный из Шатилова	12	—	0,79
Чернозем из Каменной степи	0,23	Серозем из Алма-Ата	12	—	1,81
			3	I	0,86
			3	II	0,30
Чернозем из Бийска (Западная Сибирь)	0,23		3	III	0,28
Подзолистый суглинок из Долгопрудного под Москвой	0,16	Краснозем из Чаквы	3	I	0,15
			3	II	0,12
Краснозем из Чаквы под Батуми	0,11		3	III	0,00

Детальное изучение содержания бора в почвах было проведено в биогеохимической лаборатории АН СССР Синяковой (1939) и Цейтлин (1939). Почвы взяты в различных зонах Европейской части Союза, начиная с Хибинских тундр и кончая южными районами, примерно по 40-му меридиану. Определено как общее содержание бора, так и количество бора, выщелачиваемое водой. Результаты, сгруппированные по почвенным типам, приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, содержание бора правильно возрастает по мере уменьшения выщелоченности почв.

В торфянисто-глеевых и подзолистых гумусо-иллювиальных почвах бор вообще не мог быть обнаружен. В подзолах (к ним примыкают красноземы), серых лесных почвах, черноземах и каштановых почвах валовое содержание бора измеряется десятитысячными долями процента, в сероземах же и различных видах засоленных почв — тысячными. Содержание бора в водной вытяжке из большинства почв измеряется стотысячными процента, и только в солончаке найдено очень большое количество бора, равное 0,001%.

Таблица 2

Содержание бора в верхнем горизонте в почвах (Синякова, 1939 и Цейтлин, 1939)

Почвенный тип	Общее содержание бора			Содержание бора в водной вытяжке		
	число анализированных образцов	минимальное и максимальное	среднее	число анализированных образцов	минимальное и максимальное	среднее
Торфянисто-глеевые и подзолистые гумусово-иллювиальные	2	Не найдено	—	2	Не найдено	—
Подзолистые	4	От $2{,}0\times10^{-4}$ до $1{,}4\times10^{-3}$	$6{,}7\times10^{-4}$	2	$1{,}9\times10^{-5}$	$1{,}9\times10^{-5}$
Серые лесные	3	От $4{,}5\times10^{-4}$ до $8{,}4\times10^{-4}$	$6{,}6\times10^{-4}$	3	От $3{,}3\times10^{-5}$ до $3{,}4\times10^{-5}$	$3{,}4\times10^{-5}$
Черноземы	3	От $8{,}5\times10^{-4}$ до $1{,}1\times10^{-3}$	$9{,}8\times10^{-4}$		От $3{,}2\times10^{-5}$ до $8{,}7\times10^{-5}$	$6{,}4\times10^{-5}$
Каштановые и каштановые засоленные	3	От $4{,}4\times10^{-4}$ до $1{,}3\times10^{-3}$	$9{,}4\times10^{-4}$	3	От $3{,}9\times10^{-5}$ до $1{,}10\times10^{-4}$	$8{,}6\times10^{-5}$
Сероземы	3	От $1{,}2\times10^{-3}$ до $2{,}4\times10^{-3}$	$1{,}8\times10^{-3}$	3	От $4{,}8\times10^{-5}$ до $8{,}9\times10^{-5}$	$6{,}2\times10^{-5}$
Солончаки	2	От $2{,}1\times10^{-3}$ до $5{,}0\times10^{-3}$	$3{,}5\times10^{-3}$	2	От $2{,}3\times10^{-4}$ до $1{,}8\times10^{-3}$	$1{,}0\times10^{-3}$
Корковые солонцы	1	$1{,}9\times10^{-3}$		1	$2{,}7\times10^{-4}$	
Красноземы и подзолы субтропической зоны	2	От $7{,}1\times10^{-4}$ до $8{,}3\times10^{-4}$	$7{,}7\times10^{-4}$	—	—	

Интересные результаты получены Цейтлин (1939) при изучении распределения бора по горизонтам. Эти данные в обобщенном виде приводятся в табл. 3.

Таблица 3

Содержание бора в различных горизонтах почв

Название и происхождение почвы	Горизонт	Глубина залегания в см	Содержание бора в процентах	
			общее	в водной вытяжке
Среднеподзолистая, песчано-суглинистая из-под Москвы	A_1	18—36	$1{,}36\times10^{-3}$	
	A_2	36—52	$1{,}36\times10^{-3}$	
	B	52—78	$1{,}16\times10^{-3}$	
Краснозем из-под Батуми	A	0—5	$8{,}41\times10^{-4}$	
	B		$7{,}52\times10^{-4}$	
	C	90—100	$2{,}32\times10^{-3}$	
Серозем из Терско-Кумской полупустыни	A	0—63	$1{,}23\times10^{-3}$	$4{,}87\times10^{-5}$
	B	65—70	$2{,}19\times10^{-2}$	$2{,}00\times10^{-4}$
	C	160—170	$1{,}51\times10^{-2}$	$1{,}11\times10^{-3}$
Солончак из-под Дубовки	A	0—5	$2{,}14\times10^{-3}$	$2{,}35\times10^{-4}$
	B	—	$5{,}89\times10^{-4}$	$6{,}00\times10^{-4}$
Корковый солонец с поймы р. Маныч	A	—	$1{,}91\times10^{-3}$	$2{,}73\times10^{-4}$
	B	—	$2{,}38\times10^{-3}$	$3{,}20\times10^{-4}$

Просматривая табл. 3, приходим к выводу, что содержание бора в почвах правильно возрастает по мере углубления. Исключение составляет только подзолистая почва из-под Москвы. В некоторых почвах (серозем) общее содержание

бора увеличивалось в более глубоких горизонтах по сравнению с верхним горизонтом в 10 раз. Еще значительнее увеличивалось содержание бора в более глубоких горизонтах, если судить по результатам водной вытяжки. Если в верхнем горизонте мы имеем всего $4{,}87\times10^{-5}$ %, то в горизонте С содержится $1{,}11\times10^{-3}$, т. е. увеличение почти в 23 раза. Заметное увеличение по мере углубления наблюдалось также в красноземе из-под Батуми.

Приведем анализы Н. М. Санниковой, выполненные в агрохимической лаборатории НИУИФ.

	Общее содержание бора в %
Супесь из Люберец под Москвой	$1{,}25\times10^{-4}$
Суглинок среднеподзоленный из Долгопрудного под Москвой	$1{,}66\times10^{-4}$
Краснозем из Анасеули ГрузССР	$1{,}28\times10^{-3}$
Чернозем из Гракова	$7{,}75\times10^{-3}$

Цифры для чернозема кажутся слишком высокими, если сравнить их с результатами, полученными в биогеохимической лаборатории АН СССР.

Для сероземов мы имеем еще анализы Кругловой (1939), проведенные на Центральной станции удобрений и агропочвоведения (ЦСУА) СоюзНИХИ в Ташкенте.

Марганец. Распределение марганца в почвах весьма неравномерно. В то время как кларк Mn в литосфере равен 0,1%, содержание его в почвах колеблется от следов и до 15% в латеритных почвах (по расчету на MnO). Для СССР, согласно старым данным Коссовича, содержание Mn колеблется от 0,06% (лёсс из Винницкой области) и до 0,53% (лёсс из Андижана Ферганской области). Хализев считает данные Коссовича преувеличенными. По его анализам, содержание Mn колеблется следующим образом (в%):

Подзолы	0,02 —0,098
Черноземы	0,060—0,093
Каштановые почвы	0,079—0,083
Сероземы	0,041—0,061
Красноземы (Чаква)	0,102

Подзолистая почва на карбонатной породе Менделеевской опытной станции содержала немного более 0,15%. В последнее время вопрос о миграции марганца в почвах был подробно исследован Яриловой (1940).

Медь. Отсылая по вопросу о меди к статье Седлецкого и Иванова, помещенной в настоящем сборнике (стр. 149), коснемся в самых кратких чертах других биологически важных элементов.

Цинк. По вопросу о содержании цинка в почвах имеется немного данных, так как аналитическое определение этого элемента представляет трудности. Мак-Арг (MacHargue, 1927) нашел в солянокислой вытяжке из почвы Кентукки (США) 27,7 мг/кг цинка. Гайберд (Hibbard, 1940) проанализировал 140 почвенных образцов из Калифорнии и нашел, что содержание цинка колеблется от 1 до 5 мг/кг. В гумусе найдено 94 мг/кг цинка. Risse (по Czapek, Bioch. der Pflanzen, II, 505, 1920) отмечает, что на почвах, богатых цинком (до 20% ZnO), изменяется габитус растений. Он нашел в золе Thlaspi arvense в корне 1,66% ZnO, в стебле 3,28% и в листьях 13,12%.

Мышьяк. Мышьяк всегда содержится в горных породах и почвах. Гидден (Headden; по Chapek, Bioch. der Pflanzen, II, 513, 1925) находил в почвах Колорадо 0,15—0,5 мг As на 100 г почвы, в мергеле даже 0,4—1,3 мг As. Мак-Арг (1927) находил в почвах штата Кентукки (США) 1,08 мг As в 100 г воздушно-сухой почвы. Цуккари (Zuccari, 1913) нашел в 20 итальянских почвах от 0,00025 до 0,0079% As_2O_3.

Никель и кобальт. Эти элементы также играют важную роль в организмах. Особенно важное значение приобретает кобальт в связи с тем, что в Новой Зеландии наблюдается особое заболевание овец, связанное, как оказывается, с недостатком кобальта в почвах.

Бертран и Мокраньяц (Bertrand et Mokragnatz, 1925) нашли никель и кобальт во всех анализированных ими почвах Франции, Германии, Дании, Италии, Румынии и Сербии. Очень плодородная почва из окрестностей Белграда содержала 2,8 мг кобальта и 13,6 мг никеля на 1 кг почвы. Образец садовой почвы содержал 3,7 мг кобальта и 17,4 никеля на 1 кг почвы.

Малюга (1939), определяя содержание никеля в некоторых почвах СССР, нашел, что оно колеблется от $8{,}3\times10^{-4}$ до $7{,}3\times10^{-2}$ %. Очень большое содержание никеля найдено в почвах на оолитовых породах Алапаевского района, близкое к $1{,}0\times10^{-1}$ %. Эти почвы, как отмечает автор, покрыты прекрасным лиственничным лесом и богатым травяным покровом.

Молибден. Этот элемент играет существенную роль в процессах фиксации атмосферного азота. Дингуол, Мак Киббин и Бинс (Dingwall, McKibbin and Beans, 1935) нашли молибден у ряда культурных растений как бобовых, так и других семейств, но не могли обнаружить молибден в почвах, на которых росли эти растения.

Иод. Значение иода для животных организмов чрезвычайно велико, так как его отсутствие приводит к заболеваниям щитовидной железы, связанным с образованием зоба. Иод легко поступает в растение, однако еще не установлено, чтобы под влиянием этого элемента повышалась урожайность каких-либо сельскохозяйственных культур. У нас вопросами миграции иода занимается биогеохимическая лаборатория АН СССР (Виноградов, 1939).

Адольф и Прохаска (Adolph a. Prochaska, 1929), анализируя почвы Небраски, нашли в трех из восьми образцах всего 15 частей иода на биллион частей почвы, в остальных содержание иода было еще меньше.

Радиоактивные элементы, согласно последним исследованиям (Дробков, 1939), могут существенно повышать урожай различных растений. Содержание радия в почве, по приведенной у Дробкова цифре, близко к 1×10^{-10} %.

Мур (Mooge, 1914), анализируя ряд почв США, нашел, что средняя радиоактивность почв измеряется цифрами $1{,}97\times10^{-12}$ и подпочв $1{,}52\times10^{-12}$.

Селен пока не представляет интереса как элемент, способствующий повышению урожая растений, но как элемент, вызывающий тяжелые заболевания у животных (так называемая «щелочная болезнь», Alkali disease), он привлек к себе серьезное внимание в ряде штатов США.

По данным Байерса и др. (Byers and oth., 1938), содержание селена в почвах, которые считаются неблагополучными по селену, колеблется между 1 и 6 мг/кг. Максимальное содержание селена, которое было найдено в почве в результате анализа многих тысяч образцов, равно 82 мг/кг.

Из всего вышеприведенного следует, что, если мировая литература вообще небогата данными (имея в виду достоверные данные) по вопросу о содержании микроэлементов в почвах, то имеющиеся в этом отношении сведения о наших почвах еще более скромны. Сказанное в меньшей степени относится к бору и в особенности к меди, по которой в Почвенном институте АН СССР проделана большая работа. Что же касается других элементов, то здесь еще необходимы исследования, которые сулят много нового и интересного, принимая во внимание огромное протяжение и разнообразие условий нашей страны.

II. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

1. Бор

а) *Объемное определение бора в растениях и водных вытяжках из почв по Бертрану и Агюлону с изменениями Бобко и Матвеевой (1936)*

Принцип метода. Бор (в виде метилового эфира борной кислоты) извлекается из исследуемого вещества после озоления перегонкой с метиловым спиртом при подкислении и улавливается щелочью. Щелочный раствор нейтрализуется кислотой и по удалении углекислоты оттитровывается баритом в присутствии маннита или инвертного сахара.

Реактивы

1. *Серная кислота* уд. в. 1,84.
2. *Метиловый спирт*, очищенный перегонкой над чистой негашеной известью (полученной из металлического или углекислого кальция).
3. *Едкий натр 1,0 н.*
4. *Соляная кислота 0,1 н.*
5. *Соляная кислота 5%.*
6. *Едкий барит 0,1 н.*
7. *Едкий барит 0,02 н.*
8. *Метилрот, 0,2% спиртовой раствор.*
9. *Фенолрот, 0,1% спиртовой раствор.*
10. *Маннит химически чистый.*

В чистоте химических препаратов убеждаются с помощью холостых анализов, которые ведут с теми же количествами реактивов, что и при определении бора. При этом количество 0,02 н. едкого барита, затрачиваемого на титрование, не должно превышать 0,1 мл, что отвечает 0,02 мг бора.

Подготовка материала

А. Почва (водная вытяжка). Навеску почвы (250—500 и более граммов) встряхивают с двойным по весу количеством воды в течение 5 минут, после чего раствор отфильтровывают через складчатый фильтр. Определенное количество раствора подщелачивается 1,0 н. NaOH с метилротом, упаривается в стакане, переносится в платиновую чашку, выпаривается досуха, прокаливается, после чего переводится в круглодонную колбу, где опять выпаривается досуха для отгонки, как указано ниже.

Б. Растение. Исследуемый материал высушивают и измельчают на мельнице. Навеску, взятую с таким расчетом, чтобы в ней содержалось не менее 0,2 мг B, помещают в платиновую чашку и тщательно смачивают 5 мл 1,0 н. NaOH.

Для более полного смачивания едкую щелочь предварительно разбавляют водой. Высушивают в термостате и озоляют в муфеле при темнокрасном калении. Золу смывают небольшим количеством воды при помощи стеклянной палочки с каучуковым наконечником в круглодонную колбу емкостью 100 мл. Для полного отделения осадка, приставшего к стенкам чашки, прибавляют 1—2 капли 5% раствора кислоты, которая в чашке же нейтрализуется в присутствии метилрота 1,0 н. едким натром. Нейтрализации в колбе надо избегать, так как окраска индикатора маскируется осадком. Содержимое колбочки выпаривается досуха на водяной бане, после чего колбочку присоединяют к аппарату Бертрана и Агюлона.

Отгонка. Прибор Бертрана и Агюлона для отгонки бора в виде метилового эфира борной кислоты состоит из отгоночной колбы, холодильника и приемника. В горлышко отгоночной колбы, кроме трубки, ведущей к холодильнику, вставлена капельная воронка. К приемнику присоединена сделанная из пробирки предохранительная склянка. В приемник помещают 1 мл 1,0 н. NaOH; такое же количество помещается и в предохранительную склянку. Кроме того, в приемник прибавляют 1—2 капли метилрота. После тщательного соединения и пуска холодильника через воронку приливают 20 мл метилового спирта. Затем через ту же воронку осторожно, по каплям, при постоянном встряхивании, избегая бурной реакции, приливают 5 мл серной кислоты. После приливания серной кислоты (в капельной воронке должно оставаться некоторое ее количество) подводят снизу под отгоночную колбу песчаную баню, нагреваемую горелкой, и ведут отгон при частом потряхивании отгоночной колбы без разъединения прибора. Отгон ведут до начала появления белых паров SO_3, после чего баню отставляют. После охлаждения через капельную воронку с теми же предосторожностями вновь приливают 20 мл метилового спирта. Вновь подставляют песчаную баню и отгоняют, как раньше.

Обработка дистиллята перед титрованием. Когда вторичная отгонка закончена, переходят к подготовке дистиллята к титрованию.

Содержимое предохранительной склянки переводят в приемник. Если содержимое последнего обнаруживает кислую реакцию, что возможно в том случае, когда при переносе золы прибавлено слишком много соляной кислоты, то прибавляют 1,0 н. NaOH до нейтральной реакции и сверх того еще 1 мл. После этого спирт отгоняют на водяной бане с обычным холодильником, и после вторичной перегонки над известью он вновь может быть пущен в дело.

Остаток переносят из колбы с помощью воды в платиновую чашку, выпаривают досуха на водяной бане, подсушивают в термостате и прокаливают на горелке. Эта операция несколько удлиняет анализ, зато она гарантирует резкость перехода цветов индикатора при титровании. Высушивание надо производить очень тщательно и прокаливать очень осторожно, так как при недостаточном просушивании может произойти разбрызгивание. Иногда, кроме того, в чашке наблюдается вспышка зеленоватого пламени, в результате чего анализ бывает испорчен. Замечено, что вспышка происходит особенно легко в том случае, когда при перегонке наблюдалось обильное выделение SO_3.

Прокаленный осадок возвращают в ту же колбу, которая служила приемником, с помощью небольших (по 5 мл) порций воды. В заключение чашку ополаскивают несколькими каплями 5% раствора HCl и окончательно смывают в колбу водой.

Титрование. К раствору, находящемуся в колбочке, прибавляют 1—2 капли метилрота, 0,1 н. соляной кислоты до нейтральной реакции и сверх того еще 0,5 мл. Общее количество раствора не должно превышать 30 мл.

Затем из раствора удаляют углекислоту, что достигается следующим образом: колбочку присоединяют к прибору, состоящему из обратного холодильника с трубкой для протягивания воздуха, лишенного углекислоты путем протягивания его через трубку с натронной известью, кали-аппарат с едким кали и склянку Дрекселя с едким баритом. Ток воздуха регулируют так, чтобы в склянке Дрекселя можно было считать отдельные пузырьки.

Протягивание воздуха и кипячение производят в течение получаса, после чего колбочку отнимают от аппарата и сейчас же закрывают пробкой, имеющей два отверстия. В одно отверстие вставлена трубка с натронной известью, в другое при титровании вставляется носик микробюретки, а до того оно закрывается маленькой пробочкой.

Кипячение с обратным холодильником может быть заменено кратковременным (не более 1 минуты) нагреванием на сетке в открытой колбочке. Титрование можно проводить и без особых защитных приспособлений, если только все операции проводятся достаточно быстро.

Титрование ведут, не дожидаясь остывания, сначала 0,1 н. $Ba(OH)_2$ до оранжевой окраски, причем оттитровывается находившаяся в растворе соляная кислота, затем продолжают титрование 0,02 н. $Ba(OH)_2$ до получения первого желтого окрашивания. После этого прибавляют 3 капли фенол-рота и титруют тем же 0,02 н. раствором $Ba(OH)_2$ до появления первой розовой окраски. Доводят уровень $Ba(OH)_2$ в микробюретке до нуля, открывают пробку, прибавляют в колбочку 1—2 г маннита, немедленно закрывают снова и взбалтывают. Если раствор при этом порозовеет, это является признаком большого содержания бора, так как образующаяся маннитоборная кислота окрашивает метилрот в розовый цвет. Титруют 0,02 н. раствором $Ba(OH)_2$, переходя через желтое окрашивание (или начиная от него) до порозовения от феполрота, и отсчитывают количество миллилитров 0,02 н. раствора $Ba(OH)_2$.

1 мл 0,02 н. $Ba(OH)_2$ отвечает 0,2164 мг B.

б) *Определение бора по методу биогеохимической лаборатории АН СССР (Синякова С. В., 1939)*

Принцип метода. Метод основан на образовании метилбората при взаимодействии борной кислоты с метанолом в присутствии дегидратирующих веществ. Последние ускоряют реакцию этерификации и препятствуют гидролизу эфира в присутствии воды.

Подготовка почв к анализу. Для определения общего количества бора навеску почвы, весом около 5 г, сплавляют в платиновом тигле с 3—4-кратным количеством углекислого натрия (предварительно проверенного на отсутствие бора). Сплав растворяют в небольшом объеме воды (10—20 мл) и выпаривают в платиновой чашке на водяной бане досуха. Сухой остаток переносят в отгоночную колбу, чашку смывают несколькими миллилитрами воды и раствор сливают туда же. После прибавления по каплям 5 мл концентрированной серной кислоты воду отгоняют до появления паров серной кислоты, затем по охлаждении прибавляют 30 мл метанола, и метилборат отгоняют в раствор едкого натра. Второй раз перегонку повторяют с 10 мл метанола. Раствор из контрольной пробирки сливают в приемник и после отгонки метанола нейтрализуют в присутствии метилрота соляной кислотой; в дальнейшем титрование производят так, как описано выше.

Для определения выщелачиваемого водой бора навеску почвы в 250 г обрабатывают 500 мл дистиллированной воды при кипячении в течение 30 минут. Раствор фильтруют, осадок промывают водой до исчезновения реакции на хлор. К фильтрату прибавляют 1 мл 1 н. раствора едкого натра и выпаривают на песчаной бане до малого объема (2—3 мл). Этот раствор сливают в отгоночную колбу и отгоняют сначала воду, а затем метилборат в тех же условиях, как и при определении общего содержания бора. Содержание борной кислоты определяют после отгонки метанола титрованием, как описано ниже.

Объемное определение борной кислоты. Точность метода проверяется по 0,02 н. раствору буры, предварительно очищенной двойной перекристаллизацией из воды при температуре до 65° и просушенной до постоянного веса в эксикаторе над прокаленным бромистым натрием. Разные объемы 0,02 н. раствора буры доводят водой до 20 мл, прибавляют 2 капли метилрота (0,2% спиртового раствора) и нейтрализуют 5% раствором соляной кислоты, прибавив затем еще некоторый избыток последней (до 0,5 мл). Раствор при кипячении с обратным холодильником нагревают в течение 5 минут для удаления углекислоты. После охлаждения раствора до комнатной температуры избыток соляной кислоты титруют сначала 0,1 н. раствором едкого бария до получения окраски оранжевого цвета, а затем продолжают титрование из микробюретки с делениями на 0,01 мл 0,02 н. раствором барита до стандартной желтой окраски раствора, прибавляют 3 капли феполрота (0,1 % спиртового раствора) и титруют до появления стандартной розовой окраски, соответствующей pH=7,6. Это легко можно установить сравнением с буферным раствором Мак-Ильвена, отвечающим pH=7,6. Прибавляют к раствору 1 г маннита; при этом образуется маннитоборная кислота, и раствор в присутствии феполрота желтеет. Титруют тем же 0,02 н. раствором $Ba(OH)_2$, предварительно установив уровень раствора на пуле, до появления розовой стандартной окраски, соответствующей pH=7,6. Титрование раствора необходимо производить после охлаждения, так как стабильность комплексной маннитоборной кислоты с повышением температуры изменяется. Раствор 0,02 н. едкого барита устанавливается по известному количеству буры тем же способом. 1 мл его отвечает 0,2164 мг бора.

Раствор 0,02 н. едкого барита готовят растворением около 2,7 г барита и 10 г хлористого бария (для уменьшения гидролиза карбоната бария) в 1 л. Взбалтывают до тех пор, пока на дне склянки остается только нерастворимый углекислый барий. Раствор оставляют на день, затем сливают жидкость сифоном в колбу и кипятят в течение 2 часов на водяной бане, непрерывно пропуская через раствор воздух, лишенный углекислоты. Затем раствор после охлаждения сифонируют в склянку, предварительно освобожденную от углекислоты и соединенную наглухо с микробюреткой. Титрование производится в колбе Эрленмейера на 100 мл, закрытой пробкой с двумя отверстиями; в одну вставляется хлоркальциевая трубка с патронной известью, в другую — стеклянная трубочка, через которую производится титрование и вводится маннит. Таким образом, титрование производится в отсутствии углекислоты воздуха.

Опыт показывает, что точность определения малых количеств бора объемным методом вполне удовлетворительна; максимальная получаемая ошибка — около

5%. Количества бора меньше 0,02 мг не определяются, так как при перегонке с метанолом, как показано ниже, холостой опыт дает в среднем 0,02 мг бора.

в) *Определение борной кислоты в почвах по Шарреру и Готтшалю (1935)*

Определение общего содержания борной кислоты. 0,5 г почвы сплавляют с 2 г едкого кали при добавлении небольшого количества воды в никелевом тигле на голом огне. Тотчас после испарения воды дно тигля доводят до слабокрасного каления. Разложение закончено, когда масса спокойно плавится. После полного охлаждения щелочной сплав обрабатывается возможно малым количеством воды и осторожно переносится в колбу для перегонки и затем обрабатывается 4 мл концентрированной серной кислоты.

Для перегонки борной кислоты лучше всего пользоваться аппаратом, представляющим модификацию аппарата Винклера или Шулек и Вастаг. Приемником служит чашка, в которую помещают 0,5 мл 1 н. раствора едкого натра. Перегонка производится следующим образом.

Обработанная серной кислотой, подлежащая перегонке смесь нагревается в целях удаления воды до тех пор, пока не начнется выделение паров серного ангидрида. К совершенно остывшей массе осторожно прибавляют из впаянной в дистилляционную насадку капельной воронки 20 мл метанола. После того как жидкости хорошо смешались, перегоняют при осторожном нагревании метанол и борно-метиловый эфир до появления паров серного ангидрида. По охлаждении реакционной смеси перегонку повторяют с 10 мл метанола. По окончании прибавляют к перегону 2 капли 30% перекиси водорода и выпаривают щелочной раствор на водяной бане досуха. Остаток растворяется в небольшом количестве воды, примерно 2 мл. Бор определяют объемным путем (см. выше) или колориметрически.

Колориметрический метод применяется в том случае, когда в пробе содержится менее 30 γ бора. Отвешивание и перегонка производятся, как и при объемном методе. В качестве приемника служит чашка с 0,5 мл 1,0 н. едкого натра. Выпаренный в этой чашке щелочной перегон осторожно переносят в фарфоровый тигель с абсолютно гладкой поверхностью и выпаривают на водяной бане до абсолютно сухого состояния. Если упаривание идет с трудом, то прибавляют примерно 1 мл метанола. Затем обрабатывают 1 мл 0,01% раствора хинализарина в концентрированной серной кислоте и смывают в совершенно сухую калиброванную пробирку. Окраска исследуемой пробы сравнивается затем с 10 пробами с известным содержанием бора (2—20γ) в пробирках такого же размера и калиброванных на 1 мл. С возрастанием количества борной кислоты окраска раствора переходит из чисто фиолетовой в голубую. Стандартный раствор приготовляют так. Из основного раствора, содержащего 0,001% бора, отмеривают 10 проб, содержащих от 2 до 20 γ бора (отличающихся между собой на 2γ). К каждой пробе прибавляют 0,5 мл 1,0 н. едкого натра, 0,1 мл разбавленной серной кислоты, и согласно ходу анализа, описанному выше, обрабатывают после упаривания 0,01% раствором хинализарина. Стандартный раствор, находящийся в совершенно сухих пробирках, обнаруживает с возрастанием содержания бора переход окраски от фиолетовой в голубую.

Во всех случаях необходимо с помощью контрольных анализов удостовериться в том, что применяемые реактивы не содержат борной кислоты.

г) *Определение бора в почвах и растениях с помощью хинализариновой реакции по Бергеру и Труогу (1939)*

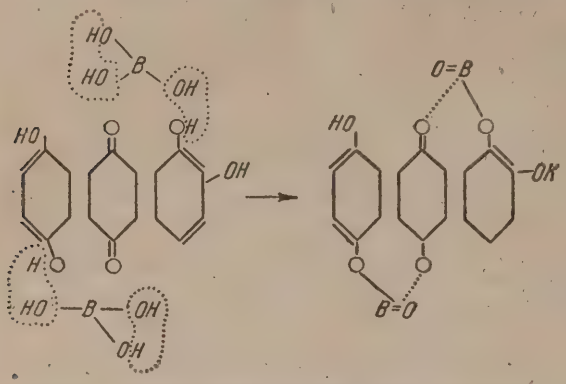
Принцип метода. Хинализарин реагирует с борной кислотой так, как показано в формуле на стр. 134.

Реактивы

Серная кислота 98,5% по весу. Хотя крепость серной кислоты может варьировать от 98 до 99% по весу, тем не менее в случае малых количеств бора очень важно иметь кислоту именно этой крепости. Поэтому требуется много внимания при приготовлении серной кислоты, а также при ее использовании и хранении.

Кислота приготовляется смешением обычной концентрированной серной кислоты с дымящей серной кислотой. Чтобы облегчить вычисление подлежащих смешению количеств каждой из кислот, крепость их выражается не в серной кислоте, а в ангидриде.

98,5% серная кислота содержит 80,4% серного ангидрида. Концентрированная кислота обычно содержит около 95% серной кислоты по весу и дымящая кислота содержит от 20 до 30% свободного серного ангидрида. В каждом случае концентрация проверяется взвешиванием 2 или больше граммов кислоты в стаканчике для взвешивания емкостью 25 мл, после чего разбавляют и титруют 1,0 н. едким натром. При разбавлении весовой стаканчик с концентрированной кислотой помещают в стакан с водой; после смешения кислота оттитровывается. В случай дымящей серной кислоты поступают следующим образом. Стаканчик для взвешивания, содержащий кислоту, помещают во второй стаканчик для взвешивания, большего размера, емкостью 100 мл, содержащий около 30 мл воды. После того как маленький стаканчик опущен в большой, с него снимают крышку и затем быстро надевают крышку на большой стаканчик. После стояния в течение ночи или до тех пор, пока образование дыма не прекратится, оба весовых стаканчика со снятыми крышками помещают в литровый стакан, содержащий 300—400 мл воды. Рекомендуется крышку от большего стаканчика также помещать в стакан, чтобы избежать потери кислоты, которая могла остаться на крышке. После смешения кислоту титруют. Крепость кислот, выраженная в серном ангидриде, вычисляется по следующей формуле:



Реакция взаимодействия хинализарина с борной кислотой

$$\frac{\text{объем NaOH} \times \text{нормальность} \times 0{,}04003 \times 100}{\text{вес концентрированной или дымящей серной кислоты } (H_2SO_4)} = \%\ \text{по весу } SO_3 \text{ в каждом случае.}$$

После того как крепость кислот, как концентрированной, так и дымящей, выражена в серном ангидриде, количество каждой из кислот, которое необходимо взять для того, чтобы получить 100 мл 98,5% серной кислоты, содержащей 80,40% серного ангидрида, вычисляется следующим образом.

Пусть x — необходимое количество концентрированной серной кислоты; $100 - x$ — необходимое количество дымящей серной кислоты. Пусть a — крепость концентрированной серной кислоты; b — крепость дымящей серной кислоты; обе выраженные в серном ангидриде. В этом случае $ax + b(100-x) = 80,40$, откуда находят x.

Пример. Крепость концентрированной серной кислоты, установленная титрованием, составляет 77,78% серного ангидрида. Крепость дымящей серной кислоты, найденная титрованием, составляет 87,41% серного ангидрида. Подставляя эти значения в формулу, находим:

$0{,}7778x + 0{,}8741(100-x) = 80{,}40$; $0{,}0963x = 7{,}01$;

$x = 72{,}79$ г концентрированной серной кислоты.

$100 - 72{,}79 = 27{,}21$ г дымящей кислоты, необходимой для получения 100 г смеси, содержащей 98,5% H_2SO_4.

Раствор хинализарина. Растворяют 0,01 г хинализарина в 100 мл крепкой серной кислоты, полученной разбавлением 9 объемов 98,5%-ной по весу серной кислоты 1 объемом воды. Сохраняют в склянке с притертой стеклянной пробкой.

Серная кислота приблизительно 0,36 н. Разбавляют 5 мл 95—96%-ной по весу серной кислоты до 500 мл дистиллированной водой.

Серная кислота приблизительно 4,0 н. Разбавляют 50 мл 95—96%-ной по весу серной кислоты до 450 мл дистиллированной водой.

Окись кальция, насыщенный раствор. Насыщенный раствор получают, прибавляя 5—10 г едкой извести к 500 мл дистиллированной воды. Хорошо встряхивают и дают осесть.

Раствор углекислого калия. Растворяют 40 г безводного поташа в 100 мл дистиллированной воды. 5 капель этого раствора содержат примерно 0,1 г углекислого калия.

Цветные стандарты. Растворяют 2,8578 г борной кислоты в 1 000 мл дистиллированной воды. Этот раствор содержит 0,5 мг бора на 1 мл и служит основным раствором (раствор А).

Приготовляют второй раствор, содержащий 0,01 мг бора на 1 мл, разбавляя 20 мл исходного основного раствора до 1 000 мл дистиллированной водой (раствор В).

Наконец, приготовляют третий раствор, содержащий 0,001 мг бора на 1 мл, разбавляя 100 мл второго раствора до 1 000 мл (раствор С).

Помещают различные количества второго образцового раствора (раствор В) для количеств, превышающих 0,001 мл бора, и третьего раствора (раствор С) для меньших количеств в пробирки из не содержащего бора стекла или стеклянные сосудики. Для этой цели удобны стеклянные сосудики размером приблизительно 20×100 мм. При количествах бора, данных в табл. 1, получается удовлетворительная шкала цветов.

Таблица 1

Приготовление шкалы цветных стандартов

№	Количество бора в цветном стандарте (в мг)	Для получения стандарта необходимо взять	
		дистиллированной воды	образцового раствора бора В или С (в миллилитрах)
1	0,0000	1,00	0,00
2	0,0002	0,80	0,20 (С)
3	0,0004	0,60	0,40 (С)
4	0,0006	0,40	0,60 (С)
5	0,0008	0,20	0,80 (С)
6	0,0010	0,00	1,00 (С)
7	0,0015	0,85	0,15 (В)
8	0,0020	0,80	0,20 (В)
9	0,0025	0,75	0,25 (В)
10	0,0030	0,70	0,30 (В)
11	0,0035	0,65	0,35 (В)
12	0,0040	0,60	0,40 (В)

В целях получения точной концентрации борной кислоты при образовании окраски необходимо иметь точно 1 мл раствора борной кислоты в каждом сосуде. Это достигается отмериванием стандартного раствора бора из бюретки, после чего добавляют воду из другой бюретки в таком количестве, чтобы довести объем до 1 мл в каждом случае. Теперь прибавляют 9 мл 98,5% серной кислоты или другой кислоты, которой пользовались при приготовлении испытуемого раствора. Закрывают сосудик, охлаждают и прибавляют 0,5 мл раствора хинализарина. Через 15 или более минут цвет раствора перестает изменяться и стандарт готов для пользования. Окраска устойчива, если сосуды сохраняют хорошо закупоренными, чтобы избежать поглощения воды.

Определение доступного бора в почвах

Помещают 20 г почвы (воздушно-сухой и просеянной через сито, имеющее 20 нитей в дюйме) в колбу из стекла, не содержащего бора, емкостью 125 мл,

Прибавляют 40 мл дистиллированной воды, затем присоединяют обратный холодильник. Кипятят 5 минут, отнимают холодильник, закрывают колбу, охлаждают содержимое и фильтруют, отсасывая на бюхнеровской воронке, или центрифугируют до тех пор, пока жидкость не станет прозрачной. Осветление облегчается, если работают с теплым раствором или прибавляют не более 0,05 г двухводного хлористого кальция. Помещают 20 мл прозрачной жидкости в платиновую чашку и прибавляют 5 капель раствора углекислого калия или же помещают то же количество раствора в фарфоровый тигель и прибавляют 2 мл насыщенного раствора окиси кальция. Выпаривают досуха и слегка нагревают, чтобы разрушить нитраты и органическое вещество. После охлаждения прибавляют 5 мл примерно 0,36 н. серной кислоты и тщательно растирают с помощью стеклянной палочки с каучуковым наконечником. Помещают 1 мл этого раствора в стаканчик для сравнения (20×100 мм), прибавляют 9 мл 98,5% серной кислоты, закрывают стаканчик и охлаждают. После охлаждения прибавляют 0,5 мл раствора хинализарина к испытываемому раствору и тщательно перемешивают. Оставляют стоять 15 минут и затем определяют содержание бора, сравнивая с набором стандартов. Конечное сравнение лучше делать, сняв пробки с сосудов со стандартными растворами и смотря сверху на белом фоне, как обычно поступают при колориметрических определениях.

Определение общего количества бора в почве

Сплавляют 0,5 г почвы с 3 г безводной соды в платиновом тигле. Охлаждают и помещают тигель в химический стакан емкостью 250 мл, содержащий примерно 50 мл дистиллированной воды. Стакан закрывают покровным стеклом и прибавляют примерно 4 н. серной кислоты до тех пор, пока сплав не разойдется и раствор не будет иметь реакцию порядка pH=5,5—6,0. Переводят раствор в склянку емкостью 500 мл, промывают стакан и тигель несколько раз дистиллированной водой и промывные воды переводят в колбу. Весь объем раствора не должен превышать 150 мл. Прибавляют метиловый или этиловый спирт до объема 500 мл и тщательно встряхивают. Фильтруют или центрифугируют до осветления. Берут 400 мл прозрачного раствора, помещают в стакан емкостью 500 мл из не содержащего бора стекла, прибавляют 100—150 мл дистиллированной воды, чтобы предотвратить последующее осаждение. Прибавляют углекислый калий до тех пор, пока раствор не станет щелочным, выпаривают до небольшого объема и переносят в платиновую чашку. Выпаривают досуха и прокаливают до разрушения органического вещества. После охлаждения прибавляют 4 мл приблизительно 0,36 н. серной кислоты и тщательно растирают палочкой с каучуковым наконечником. Помещают 1 мл этого раствора в стаканчик для колориметрирования, прибавляют 9 мл 98,5% серной кислоты, закрывают стаканчик и охлаждают. После охлаждения прибавляют к испытываемому раствору 0,5 мл хинализаринового реактива и тщательно перемешивают. Оставляют стоять 15 минут, после чего сравнивают со стандартом.

Предосторожности. Так как многие химически чистые реактивы содержат заметные количества бора, надо испытать все химикалии, необходимые для определения бора, на отсутствие этого элемента. Стекло «Пайрекс» содержит около 11% борной кислоты и может являться причиной серьезных загрязнений, если им пользоваться при определении. Необходимо пользоваться стеклом, не содержащим бора. Все реактивы должны находиться в скляпках из стекла, не содержащего бора. Вполне пригодны склянки из обычного мягкого стекла. Необходимо обратить большое внимание на точность измерения объема испытываемого раствора (1 мл), к которому прибавляют реактивы для получения соответствующего цвета, так как ошибка в 1 каплю при этом измерении приводит к ошибке в 5—10% в конечном результате, влияя на конечную концентрацию кислоты в смеси. Раствор серной кислоты 98,5% и раствор хинализарина должны сохраняться в скляпках, снабженных хорошо притертыми стеклянными пробками, чтобы избежать поглощения воды. Эти скляпки не следует оставлять открытыми. Раствор серной кислоты 98,5% по весу необходимо время от времени испытывать, чтобы

быть уверенным в его крепости. Пипетки, бюретки и все другие измерительные инструменты должны быть калибрированы.

2. Медь

а) *Определение меди в почвенных вытяжках и органических веществах по Шарреру и Кону (1940)*

I. Общие основания метода

Подготовка раствора. Исследуемый раствор выпаривается досуха; если нужно, органическое вещество сжигается. Затем прибавляют примерно 10 капель концентрированной азотной кислоты, выпаривают и высушивают в сушильном шкафу. Содержимое чашки прокаливают сначала чрезвычайно осторожно на асбестовой пластинке, затем над никелевой горелкой до полного озоления.

Для выделения кремневой кислоты обрабатывают несколькими миллилитрами концентрированной соляной кислоты и после выпаривания (для выпаривания пользуются оцинкованной водяной баней с фарфоровыми кружками) основательно высушивают в сушильном шкафу. Затем обрабатывают 5—10 мл (смотря по содержанию оснований в золе) 10% серной кислоты и упаривают до начала выделения паров SO_2. С помощью дистиллированной воды содержимое чашки количественно отфильтровывают через фильтр, свободный от тяжелых металлов (годятся фильтры Шлейхер и Шюлль № 589), в колбу на 100 мл, затем туда же прибавляют 15—20 капель 0,1 н. роданистого аммония. Если получается бурое окрашивание, то это говорит о наличии значительных количеств трехвалентного железа, которое должно быть восстановлено. Для этого прибавляют по каплям 1—2% раствора треххлористого титана до тех пор, пока красно-бурая окраска не исчезнет. Прибавляют по каплям очень разбавленный раствор окисного железа до тех пор, пока в колбочке не возникнет очень слабая желтая муть, что указывает на наличие ничтожного избытка трехвалентного железа. Затем доводят до черты и определенное количество (1—10 мл) отбирают пипеткой в колбочку для встряхивания.[1]

Вода для анализа применяется трижды перегнанная, которая еще дважды перегоняется в аппарате из иенского стекла. После трехкратной перегонки получается вода, совершенно свободная от меди.

Определение. При малых количествах взятого пипеткой раствора его доводят до объема 3—5 мл приливанием воды. Теперь к исследуемому раствору прибавляют порциями раствор дитизона[2] из микробюретки, сильно встряхивая каждый раз после прибавления, до тех пор, пока не будет достигнута «чувствительная смешанная окраска». Раствор дитизона, равно как и стандартный раствор меди, отмеривается с помощью микробюретки Даферта в 2 мл, которая допускает отсчет до 0,005 мл с еще большой точностью. Бюретка снабжается достаточно большим запасным сосудом для раствора, который защищен от доступа воздуха. Количество дитизона, равное взятому для получения «чувствительной смешанной окраски», помещают во вторую колбочку для встряхивания, в которую предварительно внесено такое же количество слабо подкисленной серной кислотой воды, какое отвечает содержанию водной фазы в первой колбочке. Затем прибавляют порциями содержащий определенное количество меди раствор, сильно встряхивая каждый раз после прибавления, до тех пор пока через зеленую, темносерую и серую окраска не перейдет в «чувствительную смешанную окраску».

[1] Для определения меди служат колбочки емкостью на 25 мл. Этот объем годится для определения не больше 10γ меди, так как колбочка не может вместить большее количество дитизона. Нижняя граница отвечает содержанию 0,2γ в 3 мл раствора. Форма сосуда в виде колбочки оказывается весьма подходящей, так как, поместив ее на белую бумагу, можно распознать окраску уже при очень незначительных количествах раствора дитизоната, который располагается внизу в колбочке в виде кружка. После каждого определения колбочки промывают хромовой смесью, а затем дистиллированной водой.

[2] Подходящим раствором дитизона является раствор, содержащий 4—5 мг дитизона в 100 мл четыреххлористого углерода.

Пошедшее количество меди отвечает содержанию меди в исследуемом растворе. Если содержание меди в исследуемом растворе очень мало, например, меньше 0,5 γ меди в 10 мл или 0,3 γ в 5 мл, то лучше всего поступать следующим образом: добавить 1 γ меди в виде стандартного раствора и добавленное количество меди вычесть из найденного. Этим путем можно определять количества меди до 0,1 γ.

При массовом исследовании таких веществ, как, например, солянокислые вытяжки из почвы, содержащие большое количество железа, для восстановления которого требуется много треххлористого титана, проводят определение меди тотчас же после восстановления железа, а не делают так, что сначала проводят все восстановление, а затем все определения меди, так как после длительного стояния выпадают большие количества четырехвалентного титана в форме титановой кислоты. Наличие кремневой кислоты, повидимому, благоприятствует выпадению титановой кислоты, поэтому предварительно освобождаются от кремневой кислоты, хотя сама по себе она не мешает определению меди. Однако случайно возникшее помутнение также не мешает определению меди.

Все определения проводятся при искусственном освещении, при лампе дневного света.

Очистка дитизона. Если дитизон содержит окрашенные в желтый цвет продукты окисления, то его подвергают очистке. 20 мг дитизона растворяют в 100 мл четыреххлористого углерода и встряхивают в делительной воронке с слабым раствором аммиака (1 часть NH_3 в 200 частях воды). При этом весь дитизон переходит в водную фазу, окрашивая ее в оранжевый цвет, а продукты окисления остаются в четыреххлористом углероде.

II. Исследование почвы

Определение меди проводится: а) в водных вытяжках и б) в вытяжках 10% соляной кислотой. Солянокислая вытяжка не дает указаний на общее содержание меди в почве, но позволяет найти бо́льшую часть меди, заключающейся в почве, как связанную с органическим веществом почвенного комплекса, так и связанную чисто химически, например, в виде углекислой меди.

а) *Водная вытяжка.* Для определения меди в водной вытяжке 50 г воздушно-сухой почвы встряхивают в течение 6 часов с 250 мл воды в колбах Штомана на 500 мл. Затем отфильтровывают через фильтр, свободный от тяжелых металлов, и первую порцию фильтрата отбрасывают. 50 мл прозрачного фильтрата, что отвечает 10 г почвы, берут для дальнейшего исследования. Раствор выпаривают, осадок увлажняют несколькими каплями концентрированной азотной кислоты, хорошо высушивают в сушильном шкафу и затем прокаливают, сперва осторожно на асбестовой сетке, затем над горелкой. Нужно быть весьма осторожным при начале прокаливания, так как остаток от выпаривания энергично реагирует с азотной кислотой при нагревании и могут быть потери вещества путем разбрызгивания. После прокаливания обрабатывают для выделения кремневой кислоты небольшим количеством концентрированной соляной кислоты, выпаривают и высушивают в течение получаса при 150° в сушильном шкафу до полного выделения кремневой кислоты. Затем обрабатывают остаток 5—10 миллилитрами 10% серной кислоты и сгущают до начала выделения паров серной кислоты. Далее поступают, как было указано выше.

б) *Солянокислая вытяжка.* Для определения меди в солянокислой вытяжке встряхивают 50 г почвы с 250 мл 10% соляной кислоты в течение 6 часов. 25 мл прозрачного фильтрата, что отвечает 5 г почвы, выпаривают и в дальнейшем обрабатывают так же, как указано для водных вытяжек.

Регенерация дитизона. После отделения загрязненного четыреххлористого углерода прибавляют 100 мл свежего четыреххлористого углерода, подкисляют соляной кислотой и энергично встряхивают. При этом дитизон снова переходит из водного раствора в четыреххлористый углерод. Многократно промывают дистиллированной водой, после чего раствор пригоден к употреблению. Для анализов раствор разбавляют четыреххлористым углеродом в 3 раза.

б) Определение меди в почвах по методу биогеохимической лаборатории АН СССР

Метод может быть применен для анализа солянокислых вытяжек из почв, приготовленных, как указано у Шаррера и Кюн (см. выше).

Титрование. Солянокислый раствор, доведенный до объема 10—15 мл, служит для определения меди. К нему прибавляют столько 1,0 н. NaOH, сколько нужно для того, чтобы сделать раствор слабощелочным (по фенолфталеину). Затем добавляют:

1 мл ледяной уксусной кислоты,
1 мл 10% раствора роданистого калия,
10 капель пиридина,
5 мл хлороформа.

Все реактивы должны быть отмерены точно. Затем тщательно встряхивают раствор (в делительной воронке или измерительной колбочке). После стояния в течение 3—5 минут раствор расслаивается и в нижней части находится зеленый слой хлороформной медной вытяжки. Сливают его в измерительную колбочку на 25 или на 10 мл (в зависимости от интенсивности полученного окрашивания). Оставшийся верхний слой снова обрабатывают уже только одним хлороформом, и так поступают до тех пор, пока хлороформная вытяжка не будет совершенно бесцветной. Доливают полученную вытяжку до определенного объема и колориметрируют в колориметре Дюбоска.

Приготовление стандарта. Раствор сернокислой меди приготовляется растворением 0,3928 г чистой сернокислой меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 1 л воды. Необходимо отобрать совершенно синие, непомутневшие кристаллы. Затем 0,5, 1,0 и 2,0 мл этого стандарта обрабатывают таким же образом уксусной кислотой, роданистым калием, пиридином и хлороформом, как указано для испытуемого раствора. Стандарт доводят до того же объема, что и испытуемый раствор.

При этом должно соблюдаться следующее.

1. Все реактивы должны быть проверены на чистоту (свободны от меди).
2. Вода употребляется только дважды перегнанная.
3. Если применяют для работы фарфоровую посуду, то ее необходимо предварительно обработать для очистки от меди, которая обычно содержится в фарфоровой глазури, и т. д.

Обработка производится следующим образом: чашку промывают спиртовым раствором уксуснокислого патрия, затем прокаливают в электрической печи и обрабатывают соляной кислотой (1 : 1) в течение нескольких дней.

Загрязнение глазури чашек медью выражается следующими данными: 3 кв. дюйма поверхности чашки содержат до 0,033 мг меди.

4. Прокаливание ведется на горелке из фарфора или на обыкновенной горелке, но с железной пипеткой. Нельзя также закрывать верхнее отверстие горелки медной сеткой.

5. Из числа элементов, мешающих развитию окраски и т. д., можно отметить железо. Для устранения тормозящего действия железа полезно перед нейтрализацией раствора добавить к нему 1 мл 10% раствора винокаменной кислоты и дать раствору постоять некоторое время. Этот способ применяется в случае нахождения железа в количестве 40 мг железа на 0,1 мг меди.

3. Цинк

Определение цинка с помощью дитизона по Гайберду (1940)

Принцип метода. Цинк выделяется вместе со свинцом и кадмием путем экстрагирования раствором дитизона в хлороформе. Содержание цинка и свинца определяется затем суммарно путем титрования бромной водой. Свинец определяется в отдельной порции почвенной вытяжки с помощью цианистого калия. Полученное количество вычитают из суммы количеств цинка и свинца, найденной при титровании бромом.

Подготовка почв к анализу. Образцы почвы, доведенные до воздушно-сухого состояния, измельчают в стальной ступке и пропускают через сито из нержа-

вющей стали на 40 мм. Образцы горных пород пропускаются через шелковое сито примерно на 100 мешь (0,017 мм).

Приготовление вытяжки. 5 г измельченной почвы помещают в цилиндрическую склянку с притертой пробкой из стекла «Пайрекс», емкостью 500 мл. Туда же приливают растворитель, состоящий из 0,05 н. раствора хлористого калия, подкисленного уксусной кислотой до pH=3,2. Для этой цели требуется около 4 мл ледяной уксусной кислоты на 1 л. Закупоренную склянку помещают в горизонтальном положении на аппарат для взбалтывания и медленно встряхивают в течение 4—5 часов, затем оставляют на ночь в вертикальном положении для отстаивания. На другое утро сливают сифоном отстоявшуюся жидкость, за исключением 3—5 мл, опять прибавляют 400 мл растворителя, встряхивают и далее поступают, как указано выше. Обе вытяжки соединяют вместе или же анализируют в отдельности, если хотят иметь представление о ходе извлечения. Растворитель указанного состава достаточно хорошо извлекает цинк, но растворяет очень мало железа и почти не действует на силикаты. Раствор доводится до pH=3,2, так как эта концентрация H-ионов представляет максимум кислотности, которая может встречаться в почве. Желательно применять растворитель, близкий по своей растворяющей силе к почвенному раствору. Растворяющее действие хлористого калия невелико, и он применяется главным образом в целях коагуляции и быстрого осаждения нерастворимых частиц. Предварительные исследования показали, что только кислые растворители извлекают достаточные количества цинка из обычных почв. Чем выше концентрация водородного иона, тем больше цинка извлекается из почвы. Вода или слабощелочные растворители извлекают очень мало цинка из большинства почв.

Анализ почвенной вытяжки. Прежде всего удаляют медь (и висмут) повторными извлечениями кислого раствора раствором дитизона в хлороформе. pH раствора должен быть от 1 до 4. После удаления меди прибавляют 10% раствор лимоннокислого аммония из расчета 2 мл на 400 мл почвенной вытяжки. Затем прибавляют аммиак в таком количестве, чтобы довести pH раствора до 8—9, и отделяют металлы, извлекаемые дитизоном, в число которых входит и цинк. После этого раствор дитизоната металлов в хлороформе встряхивают с 0,05 н. соляной кислотой, которая извлекает цинк и свинец. Затем цинк и свинец определяют совместно в кислой вытяжке путем титрования бромом. Свинец определяют в отдельной порции почвенной вытяжки. Добавляя к вытяжке раствор цианистого калия, подавляют способность дитизона извлекать все почвенные металлы, за исключением свинца. Найденное количество свинца, обычно незначительное, вычитают из суммы цинка и свинца. Таким путем узнают количество цинка. Во многих почвах свинца так мало, что содержанием его можно пренебречь.

Приготовление раствора брома. Растворяют 1 мл чистого брома в 100 мл четыреххлористого углерода для получения основного раствора, который сохраняется в склянке с притертой пробкой в отсутствие света. Для получения рабочего раствора растворяют 1 мл основного раствора в 200 мл четыреххлористого углерода и хранят в темной бутыли, соединенной с бюреткой емкостью 2 мл.

Бюретка должна быть устроена таким образом, чтобы раствор в ней можно было автоматически доводить до нуля отсасыванием с верхнего конца, а не давлением на раствор брома в четыреххлористом углероде. Надо избегать, насколько возможно, проникновения влажного воздуха в раствор брома. Раствор брома нужно хранить в темной закрытой стеклянной пробкой склянке, защищенной от доступа света и воздуха, за исключением тех моментов, когда им пользуются.

Этот раствор не отличается устойчивостью; его окислительное действие с течением времени ослабевает и должно быть проверяемо титрованием определенного количества дитизоната испытываемого металла ежедневно или через день. Стандартом служит раствор мышьяка. 7,4 мг мышьяковистого ангидрида растворяют в воде, к которой прибавлено 0,2 г двууглекислого натрия, и доводят до 100 мл. 1 мл раствора мышьяка восстанавливает количество брома, эквивалентное примерно 5 γ цинка (меди) в виде дитизоната.

Титрование. Раствор дитизоната цинка помещают в узкогорлую, закрытую стеклянной пробкой склянку емкостью 60 мл и медленно прибавляют раствор брома, часто встряхивая, до тех пор, пока красный раствор не превратится в бесцветный или слабожелтый при большом наличии металла. Если необходимое количество брома приблизительно известно, то его быстро прибавляют сразу и оставляют стоять на несколько минут до окончания реакции. Конец титрования недостаточно четок; поэтому прибавляют избыток брома и по истечении 5 минут еще около 1 мл 20% раствора иодистого калия, небольшое количество крахмального раствора и 5 мл воды, содержащей 1% бикарбоната натрия. Избыток брома освобождает иод, который титруется до обесцвечивания с помощью 0,001 н. раствора серноватистокислого натрия.

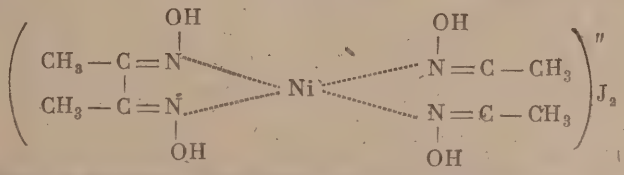
Бикарбонат натрия, прибавленный в количестве 1% к кипящей воде, служащей для растворения серноватистокислого натрия, предохраняет его от разложения в течение нескольких дней.

Этот метод применим для определения цинка в количествах от 1 до 3γ. Если брома прибавлено недостаточно, то добавление иода с крахмалом не вызывает окрашивания раствора в синий цвет. В этом случае добавляют еще брома до посинения раствора, встряхивают 1 минуту и затем кончают титрование серноватистокислым натрием. Лучшие результаты получаются в том случае, когда избыток брома прибавляется до начала обратного титрования.

4. Никель

Определение никеля по методу Д. П. Малюги (1939)

Принцип метода. Никель, находящийся в солянокислом растворе, отделяется при помощи аммиака от гидроокисей трехвалентных металлов. К выпаренному фильтрату добавляют раствор диметилглиоксима. Получающийся осадок никель-диметилглиоксима растворяют в соляной кислоте, доводят до определенного объема, вводят спиртовой раствор иода и колориметрируют образующийся оранжевый пигмент, устойчивый при определенных условиях (иодный комплекс никель-диметилглиоксима). Точная формула и строение этого комплекса не установлены. Можно полагать по аналогии с известным бромным соединением никель-диметилглиоксима, что строение этого соединения приближается к следующему:



Этот комплекс повышает чувствительность реакции Л. Чугаева на никель примерно в 10 раз и позволяет колориметрировать чрезвычайно разбавленные растворы, содержащие до 0,2γ никеля в 1 мл; изменение окраски строго отвечает закону разбавления. Чувствительность метода таким образом равна $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ %.

Подготовка материала и озоление. Животный или растительный материал высушивается до постоянного веса, взвешивается и сжигается в фарфоровой чашке на газовой горелке. Вначале производится медленное обугливание органического материала на слабом огне. Таким образом исключается всякая возможность образования летучего карбонильного соединения никеля $Ni(CO)_4$. После озоления материала зола прокаливается в электрическом муфеле при красном калении до полного сжигания органического вещества.

Отделение гидроокисей трехвалентных металлов. В стаканы, емкостью до 500 мл, отвешивают известные количества золы, предназначенные для двух параллельных проб, и золу растворяют в 20% соляной кислоте. Для ускорения растворения двухвалентного железа и марганца в пробы прибавляют по 5 капель 3% перекиси водорода и подогревают на водяной бане. Отделение кремнекислоты и гидроокисей трехвалентных металлов производится

одновременно, так как при совместном отделении скорость фильтрации увеличивается в несколько раз и отделение объемистых осадков гидроокиси обегчается. Перед осаждением солянокислые растворы разбавляют водой до 300 мл, прибавляют по 2 г хлористого аммония, а затем, при осторожном помешивании, приливают раствор аммиака до полной нейтрализации соляной кислоты. Для удаления марганца прибавляют бром. После этого прибавляют еще 10 мл раствора крепкого аммиака и оставляют пробы некоторое время стоять. Затем пробы фильтруют, а осадки гидроокисей промывают 1% раствором аммиака, добавляя равное количество 0,1% раствора хлористого аммония. Далее осадок растворяют в возможно малом количестве 5% горячей соляной кислоты и снова повторяют осаждение гидроокисей. Для полного отделения никеля, кобальта и меди от трехвалентных окислов железа, марганца, алюминия и др. переосаждение необходимо повторить не менее трех раз.

Растворы, содержащие никель, кобальт и медь, после отделения гидроокисе трехвалентных металлов выпаривают до малого объема (до выпадения хлористого аммония), переливают в небольшие стаканы и охлаждают. Затем к обеим пробам прибавляют по 5 мл 1% спиртового раствора диметилглиоксима и 1 мл крепкого аммиака. Если при этом, судя по выделению объемистого яркокрасного хлопьевидного осадка, никеля окажется много, то к раствору для нейтрализации образующейся при этой реакции кислоты прибавляют еще 5 мл диметилглиоксима и 0,5 мл крепкого аммиака. После этого раствор оставляют на ночь.

Затем никель-диметилглиоксим отфильтровывают, промывают теплой водой и растворяют в возможно малом количестве горячей 5% соляной кислоты. Избыток кислоты, мешающий образованию иодного комплекса, удаляют на водяной бане, раствор переводят в мерную колбочку и доводят до метки водой.

Отсюда берут пробы для непосредственного колориметрирования. В эрленмейеровскую колбочку отмеряют 2—5 мл раствора, 1 мл 1% спиртового раствора иода, 1 мл 1% раствора диметилглиоксима, 1 мл 5% раствора соды. Смесь тщательно взбалтывают и прибавляют дистиллированной воды, чтобы получилось 15 мл раствора. Для приготовления стандарта берут 2 мл раствора никеля, прибавляют соответственно такие же количества других растворов и объем доводят до 15 мл.

Полученные оранжевые растворы иодного комплекса никель-диметилглиоксима помещают в стаканчики, и интенсивность их окрасок сравнивают в колориметре Дюбоска.

Для более детальной проверки метода производят сжигание материала двух параллельных проб отдельно и в одну из проб прибавляют перед сжиганием определенное количество стандартного раствора никеля. Прибавленное количество никеля вычитают из общего количества найденного никеля в пробе. Обычно результаты получаются удовлетворительные, и расхождение между пробами не превышает 1,5% абсолютного количества никеля, содержащегося в пробе.

5. Фтор

Определение фтора в водах с помощью хлорного железа по Фостеру (1933)

Принцип метода. Колориметрический метод определения фтора в водах основан на том, что в присутствии фтора интенсивность окраски, вызываемой в растворе роданистого аммония определенным количеством железа, понижается на величину, пропорциональную количеству содержащегося фтора, если только железо находится в избытке. Определив колориметрически избыток железа, реагирующий с роданистым аммонием, определяют по разности количество железа, прореагировавшее со фтором, и эквивалентное количество фтора находят по кривой, на которой нанесены определенные количества фтора, отвечающие количеству железа, прореагировавшему со фтором и исключенному из общего количества железа, пошедшего на определение.

В объеме около 75 мл 0,375 мг железа (5 мл стандартного раствора хлорного железа, содержащего 0,075 мг железа на 1 мл) дают окраску, достаточно интенсивную для отсчетов в колориметре Шрейнера. При этом количестве железа 0,25 мг

фтора вызывают значительное изменение цвета, и даже столь малое количество фтора, как 0,025 мг, может быть обнаружено в колориметре. Такая степень чувствительности позволяет использовать малые объемы воды — 100—50 или даже 25 мл, если содержание фтора в образце превышает 4 части на 1 млн.

На рис. 1 показано содержание фтора по отношению к связанному фтором железу. Количество связанного железа не возрастает пропорционально возрастанию фтора. Малое количество фтора вызывает относительно большее побледнение, чем большие количества. Тем не менее количество железа, которое в результате взаимодействия с фтором не реагирует с роданатом, представляет определенную и воспроизводимую, хотя и не прямолинейную функцию. Количество фтора не должно превышать 0,45 мг, так как в противном случае окраска оказывается слишком желтой.

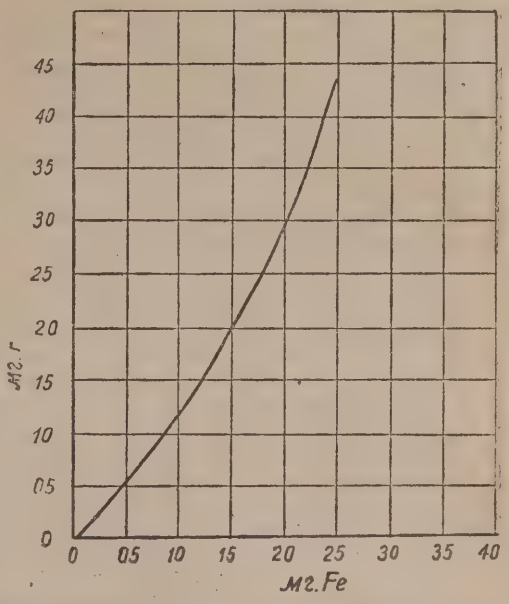


Рис. 1. Количество железа, непрореагировавшее с роданатом, в зависимости от количества фтора в испытуемой воде

Железо, исключенное из реакции с роданатом другими кислотными составными частями природных вод, определяется таким же путем, как и в случае фтора. Большинство природных вод не содержит фосфатов и боратов в количествах, снижающих точность определения.

Нитраты в количествах, не превышающих 75 мг на объем, пошедший для определения, не оказывают влияния на окраску. 100 мг уже вызывают обесцвечивание, которое может быть обнаружено в колориметре и которое эквивалентно только 0,01 мг фтора. Поэтому азотную кислоту применяют для нейтрализации щелочности проб воды. Наоборот, сульфаты и хлориды в количествах, обычных для природных вод, оказывают определенный обесцвечивающий эффект на окраску, получаемую при взаимодействии 0,375 мг железа с роданатом. Влияние сульфатов и хлоридов не зависит от того, находятся ли они в виде кальциевых, магниевых или натриевых солей.

Таблица 2

Влияние присутствия сульфатов в растворе на определение фтора в водах с помощью хлорного железа по Фостеру (20)

SO_4 в виде Na_2SO_4	Все связанное железо	Железо, связанное с SO_4	Железо, оставшееся для фтора	Фтор	
				прибавлено	найдено
	(в миллиграмах)				
5,0	0,049	0,020	0,029	0,025	0,03
10	0,049	0,030	0,019	0,025	0,02
25	0,082	0,065	0,017	0,025	0,02
50	0,115	0,105	0,010	0,025	0,01
100	0,170	0,160	0,010	0,025	0,01
50	0,175	0,105	0,070	0,10	0,08
75	0,191	0,140	0,051	0,10	0,06
100	0,212	0,160	0,052	0,10	0,06
10	0,159	0,03	0,129	0,20	0,17
25	0,195	0,065	0,130	0,20	0,17
50	0,217	0,105	0,112	0,20	0,14
75	0,212	0,140	0,072	0,20	0,075

В табл. 1 приведено количество фтора, найденное путем вычитания количества железа, связанного с сульфатом, из общего количества связанного железа.

Методика определения. Нейтрализуют щелочность в 50 мл пробы воды, помещенной в цилиндр для сравнения, с помощью 0,05 н. раствора азотной кислоты. Индикатора не прибавляют, и количество азотной кислоты, которое необходимо прибавить, вычисляют на основании отдельного определения. Если щелочность высока, то пользуются более крепким раствором азотной кислоты (0,2 н.) с тем, чтобы объем нейтрализованной пробы не превышал 60 мл. Прибавляют 5 мл раствора хлорного железа (1 мл содержит 0,075 мг железа, причем в 1 л такого раствора должно содержаться 30 мл нормальной соляной кислоты). Кроме того, прибавляют количество хлорного железа, необходимое для устранения действия наличных сульфатов и хлоридов, в соответствии с кривыми (рис. 2). Затем прибавляют 10 мл раствора роданистого аммония, содержащего 24 г в 1 л. Доводят объем до 75 мл и тщательно перемешивают.

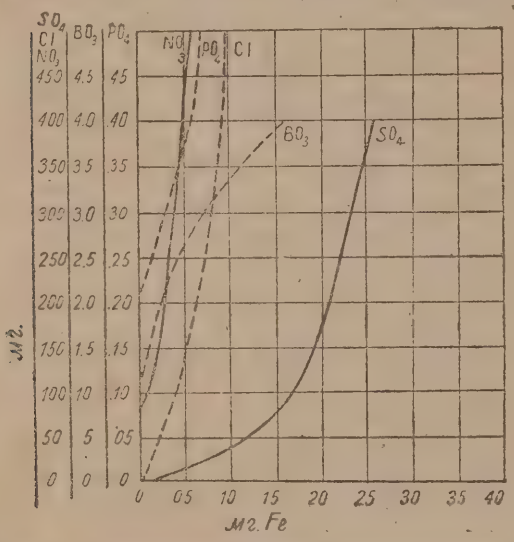


Рис. 2. Количество железа, нереагирующего с роданатом, в зависимости от содержания в воде различных анионов

Сравнивают в колориметре Шрейпера со стандартным раствором, содержащим определенное количество железа (от 2 до 5 мл раствора хлорного железа), в зависимости от интенсивности окраски в испытуемом растворе. К стандарту прибавляют 10 мл роданистого аммония и доводят до того же объема, т. е. 75 мл. Вычитают найденное количество железа из 0,375 и находят количество связанного железа. Его эквивалент по фтору может быть найден по кривой (рис. 1). Раствор роданата аммония должен быть прибавлен к испытуемому и стандартному раствору в одно и то же время и сравнение должно быть произведено немедленно. Окраска стандарта не должна отличаться более чем на 50% в одну и другую сторону от окраски испытуемого раствора. Если окраска образца слишком слаба для сравнения со стандартом, взятым в количестве 2 мл, т. е. если образец содержит больше 0,40 мл фтора, то количество воды, взятое для анализа, должно быть уменьшено. Проба, взятая для определения, не должна содержать более 50 мг сульфата или 100 мг хлорида. Если она содержит меньше 2,5 мг сульфата или 5,0 мг хлорида, то получают некоторый избыток железа против 0,375 мг. Желательно, чтобы каждый аналитик строил свои рабочие кривые для фтора, сульфата и хлорида.

Точность метода проверяется путем прибавления 0,025, 0,20 и 0,35 мг фтора к искусственным водам, содержащим сульфаты и хлориды натрия, кальция, магния в различных комбинациях и количествах.

Стандарты можно приготовлять, прибавляя определенное количество фтора (от 0,10 до 0,40 мг к 5 мл раствора хлорного железа). Сюда же прибавляют 10 мл раствора роданистого аммония и доводят до определенного объема, как описано выше. Таким путем можно провести прямое определение фтора по отношению к фторному стандарту. Пользуясь такими фторными стандартами и прибавляя к ним такие количества сульфатов и хлоридов в виде натриевых солей, какие содержатся в объеме испытываемого раствора, этот метод можно применить для определения фтора в морской воде или в любых водах, содержащих на 1 млн. более 2 500 частей сульфата или более чем 5 тысяч частей хлоридов. Однако для таких вод необходимо прибавлять как к испытываемому раствору, так и к стандарту 10 мл раствора хлорного железа вместо 5 мл, как было указано раньше. Это необходи-

мо для того, чтобы оставалось достаточное количество железа для связывания фтора, после того как сульфаты и хлориды насыщены им.

6. Селен

Определение селена в почвах и растительных материалах по методу агрохимической ассоциации США [1]

Принцип метода. Вещество, содержащее селен, разрушается обработкой смесью азотной и серной кислот в присутствии ртути, причем селен переходит в селенистую кислоту. Кислый раствор обрабатывают затем смесью брома и бромистоводородной кислоты и подвергают перегонке. При этом происходят следующие реакции:

$$H_2SeO_3 = H_2O + SeO_2;$$
$$SeO_2 + 4HBr = SeBr_4 + 2H_2O.$$

Образовавшийся четырехбромистый селен летуч и поэтому переходит в дистиллят. Далее в присутствии воды он разлагается по уравнению:

$$SeB_4 + 2H_2O = SeO_2 + 4HB.$$

Затем пропускают на холоду сернистый газ до полного насыщения. При этом присутствующий бром восстанавливается до бромистоводородной кислоты, а двуокись селена — до металлического селена:

$$SeO_2 + 2SeO_2 + 2H_2O = 2H_2SeO_4 + Se.$$

Для более полного восстановления добавляется гидроксиламин, взаимодействующий по уравнению:

$$SeO_2 + NH_2OH = Se + H_2O + HNO_2.$$

Выделившийся металлический селен отфильтровывается, промывается и вновь растворяется в смеси брома и бромистоводородной кислоты. Свободный бром восстанавливают с помощью крепкого раствора сернистого газа, избегая избытка последнего, так как выпадение металлического селена здесь недопустимо. Последние следы брома удаляют фенолом в виде трибромфенола. Затем прибавляют точно отмеренный избыток титрованного раствора гипосульфита, причем реакция идет по следующему уравнению (Кольтгоф, 1932):

$$SeO_2 + 4Na_2S_2O_3 + 4HBr \longrightarrow Na_2S_4O_6 + Na_2SeS_4O_6 + 4NaBr + 2H_2O.$$

Молекула SeO_2 превращает 4 молекулы гипосульфита в тетратионат и селенозамещенный пентатионат, которые не взаимодействуют с иодом. Избыток непрореагировавшего гипосульфита оттитровывается раствором иода в присутствии крахмала.

Подготовка образца и сожжение. Навеску в 5—10 г (для почвы больше) сухого анализируемого вещества помещают в стакан емкостью 600 мл, прибавляют 0,5 г окиси ртути (лучше всего в виде раствора в азотной кислоте) и охлажденную смесь 50 мл серной кислоты и азотной кислоты, взятой в количестве, отвечающем 10 мл HNO_3 на каждый грамм вещества. Тщательно перемешивают, закрывают часовым стеклом и оставляют стоять в течение 30 минут. Вставляют термометр и нагревают до тех пор, пока не перестанут выделяться бурые пары окислов азота, следя за тем, чтобы температура ни в коем случае не поднималась выше 120°. При несоблюдении этого условия трудно ручаться за успех анализа. Раствор по окончании сожжения должен иметь темнокоричневую окраску.

Выделение селена. Охлажденный раствор переводят с помощью 25 мл воды в колбу прибора для перегонки, снова охлаждают и прибавляют 50—60 мл бромистоводородной кислоты, содержащей 0,5% по объему свободного брома. Присоединяют холодильник и отгоняют несколько более половины со-

[1] Journ. of the Associat. of offic. agricult. chem:, vol. XXII, no. 1, 85, 1939.

держимого колбы, следя за тем, чтобы приемник оставался холодным. С этой целью погружают его в тающий лед или просто в холодную воду.

По методу ассоциации рекомендуется вести перегонку до тех пор, пока температура внутри перегонной колбы не достигнет 130°, для чего прибор снабжается термометром. При некотором навыке хорошие результаты получают и при перегонке без термометра.

Если дистиллят содержит нерастворимые вещества, то фильтруют через асбест и промывают водой. Насыщают фильтрат газообразным сернистым газом, прибавляют 0,1 г солянокислого гидроксиламина и нагревают на водяной бане до 80° в течение 15 минут. Дают охладиться и фильтруют через тигель Гуча с асбестом или фильтр № 4 из иенского стекла и промывают водой. Фильтрат сохраняют для переработки на бромистоводородную кислоту.

Подготовка к объемному определению. Определяют взвешиванием на микровесах количество селена, осевшее на фильтре. Это необходимо для расчета количества гипосульфита, которое нужно прибавлять при последующем титровании. Затем растворяют селен на фильтре в 1—2 мл 4,8% бромистоводородной кислоты, содержащей 1% по объему брома, пользуясь склянкой Бунзена для отсасывания, со вставленной в нее пробиркой. Несколькими каплями этого же раствора (HBr+Br) растворяют селен, оставшийся на стенках стакана, в котором происходило осаждение. Промывают минимальным количеством воды так, чтобы общий объем фильтрата не превышал 20 мл. Если же ожидаемое количество селена не превышает 20γ, то для промывания берут не более 10 мл.

Переносят фильтрат с промывными водами в стаканчик емкостью 30 — 50 мл. Приготовляют несколько стандартов, содержащих селен в количествах, близких к содержанию его в испытуемом растворе, и два-три раствора, служащих для холостых определений. Доводят растворы, приготовленные для стандартных и холостых определений, до объема, который занимает раствор, подлежащий анализу, предварительно прибавив к ним столько же смеси бромистоводородной кислоты с бромом, сколько было прибавлено к анализируемому раствору. Затем к испытуемому раствору, стандартным растворам и растворам для холостых определений прибавляют крепкого раствора сернистого газа в воде, пока окраска брома в растворе не начнет исчезать. Если раствор станет совершенно бесцветным, что свидетельствует о возможном наличии избытка сернистого газа в растворе, то снова прибавляют по каплям смесь HBr+Br до тех пор, пока не восстановится слабожелтая окраска.

Вводя 1—2 капли 5% водного раствора фенола, обесцвечивают раствор. Надо избегать избытка брома в растворе перед осаждением фенолом (слабожелтая окраска), в противном случае может выпасть осадок трибромфенола, что нежелательно. Однако наличие осадка не дает оснований браковать анализ.

Титрование. Для титрования необходимо иметь мешалку и бюретку емкостью 10 мл. Конец бюретки должен быть удлинен настолько, чтобы его можно было погружать в титруемый раствор. Наконечник должен быть сужен так, чтобы можно было прибавлять раствор порциями по 0,01—0,02 мл. Титруемый раствор помещают на белую поверхность с белым фоном и наблюдают за ходом титрования при отраженном свете.

К обесцвеченному раствору, помещенному в стаканчик емкостью 30—50 мл, прибавляют около 1 мл свежеприготовленного раствора крахмала. Затем быстро прибавляют из бюретки умеренный избыток 0,01 н., 0,001 н. или 0,0005 н. раствора гипосульфита, руководствуясь при выборе разбавления данными по взвешиванию осадка селена.

1 мл 0,01 н. $Na_2S_2O_3$	отвечает примерно	200 γ
1 мл 0,001 н. $Na_2S_2O_3$	» »	20 γ
1 мл 0,0005 н. $Na_2S_2O_3$	» »	10 γ

Гипосульфита берут примерно на 2 мл больше, чем следует по предварительному расчету на основании взвешивания осадка. Нормальность раствора подбирают таким образом, чтобы количество его было не меньше 2 и не больше 10 мл.

Через 20 — 30 секунд быстро прибавляют из бюретки раствор иода примерно той же нормальности, до тех пор пока не появится неисчезающее голубое окрашивание. Если пришлось прибавить меньше 1 мл раствора иода, то приливают еще 2 мл раствора $Na_2S_2O_3$, а затем раствор иода с тем, чтобы для получения голубого окрашивания пошло не меньше 1 мл раствора J_2. После этого медленно прибавляют раствор гипосульфита из бюретки с погруженным в раствор носиком до тех пор, пока цвет раствора не станет таким же, как и в холостом определении с водой и 1 мл раствора крахмала.

Вычисление результатов. Прежде всего складывают все объемы $Na_2S_2O_3$ и J_2, пошедшие на каждое определение.

Холостые определения. Делят объем $Na_2S_2O_3$ на объем J_2. В результате получают поправку, на которую надо умножить объем J_2 для того, чтобы привести его к концентрации, эквивалентной с $Na_2S_2O_3$. Берут среднее из нескольких определений.

Стандартные определения. Умножают объем израсходованного J_2 на поправку, способ исчисления которой дан выше, и вычитают произведение из общего количества израсходованного $Na_2S_2O_3$. На полученное число делят выраженное в гаммах количество Se, взятого в стандартном растворе. Таким путем узнают, сколько гамм Se приходится на 1 мл $Na_2S_2O_3$. Берут среднее из нескольких определений.

Рабочие определения. Вычисляют количество миллилитров $Na_2S_2O_3$, прореагировавшего с селеном, вычитая из общего количества миллилитров $Na_2S_2O_3$ количество миллилитров иода, умноженное на поправку, найденную при холостых определениях. Умножая это число на полученное при стандартном определении и выраженное в гаммах количество Se, отвечающее 1 мл $Na_2S_2O_3$, узнают общее количество Se, находившееся в образце и выраженное в гаммах. Деля это число на вес образца в граммах, находят содержание Se в анализируемом веществе в частях на миллион или в миллиграммах на килограмм.

Необходимые реактивы

1. *Окись ртути.*
2. *Серная кислота уд. в. 1,84.*
3. *Азотная кислота уд. в. 1,4.*
4. *Бромистоводородная кислота уд. в. 1,50.*
5. *Бром чистый.*
6. *Сернистый газ (лучше всего из бомбы).*
7. *Гидроксиламин солянокислый.*
8. *Фенол свежеперегнанный.*
9. *Гипосульфит 0,01 н., 0,001н. или 0,0005 н.*
10. *Иод примерно той же нормальности.*
11. *Натрий селенистокислый или другое соединение селена для стандартных растворов.*
12. *Крахмал растворимый.*

ЛИТЕРАТУРА

Бобко Е. и Матвеева Т. Методика определения бора в почвах и растениях. «Журн. прикл. химии», т. IX, в. 3, 532, 1936.

Виноградов А. П., Иод в морских илах. «Труды биогеохимической лаборатории АН СССР», в. V, стр. 19, 1939.

Дробков А. А., Влияние некоторых радиоактивных элементов — урана, радия и актиния—на урожай гороха. «Труды биогеохимической лаборатории АН СССР», в. V, стр. 201, 1939.

Кольтгоф И., Объемный анализ, т. II. Практика объемного анализа, 1932.

Круглова Е. К., Применение микроудобрений под хлопчатник, Ташкент, 1939.

Малюга Д. П. К геохимии рассеянного никеля. 1. Распределение никеля в организмах и биосфере. «Труды биогеохимической лаборатории АН СССР», в. V, стр. 91, 1939.

Сборник «Микроудобрения», «Труды ВИУАА», в. 22, 139, 1937.

Синякова С. В. Содержание бора в почвах СССР, «Труды биогеохимической лаборатории АН СССР», в. V, стр. 151, 1939.

Ферсман А. Е., Геохимия, т. IV, стр. 33, 1939.
Хализев А. А., Химические стимуляторы, стр. 88, М., 1934.
Цейтлин С. Г., Содержание бора в различных почвенных горизонтах и растениях. «Труды биогеохимической лаборатории АН СССР», в. V, стр. 161, 1939.
Ярилова Е. А., Исследования в области миграции марганца в почвах. «Труды Почвенного института им. В. В. Докучаева», т. XXIV, 309, 1940.
Adolph W. a. Prochaska I. «Journ. Amer. med. assoc.», 92, № 26, p. 2158, 1929. По Willis «Bibliography of minor elements».
Berger K. C. a. E. Truog, Ind. a. eng. chem. Anal. edit., v. 11, № 10, 540, 1939.
Bertrand G. et Mokragnatz M., «Ann. sci. agron.», t. 42, № 3, 167—171, 1925.
Byers a. oth. «U. S. Dep. of agric. techn. bull.», № 60, 1938.
Cook, «Journ. agric. res.», 5, 877, 1916; 22, 281, 1922.
Dingwall A. R., McKibbin a. H. Beans, «Can. Journ.-research.», 11, 32—39, 1934. По Willis «Bibliography of minor elements», 1935.
Foster M., «Ind. a. eng. chem. anal. edit.», v. V, № 4, 234, 1933.
Goldschmidt u. Peters, «Nachr. ges. Wiss., Göttingen, Mat.-Phys. Kl., 402, 528, 1932.
«Journ. of the assoc. of offic. agric. chem.», v. XXII. № 1, 85, 1939.
Hibbard T. L., «Soil sci.», v. 49, №. 1, 63, 1940.
Mac Hargue, «Journ. agric. res.», 30, 193, 1925; «Ind. eng. chem.», 19, 277, 1927.
Moore, «Journ. ind. eng. chem.», 6, № 5, 370, 1914. По Willis, Bibliography of miner. elements.
Scott a. Webb, «Ind. eng. chem., Anal. edit.», 4, 130, 1932.
Terlikowski F. i Nowicki B. «Roczn. nauk Roln. i Lesn., t. XXVIII, 135, 1932.
Zuccari. «Gaz. chim. ital.», 43, 398, 1913.

И. Д. СЕДЛЕЦКИЙ и Д. Н. ИВАНОВ

СОДЕРЖАНИЕ МЕДИ В ГЛАВНЕЙШИХ ТИПАХ ПОЧВ СОЮЗА ССР И СПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД ЕЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

После осушения болот, вспашки и внесения полных (фосфорных, калийных и азотных) удобрений посеянные хлеба (пшеница, ячмень и другие культуры) на некоторых болотных почвах не вызревают, часто даже в пределах одного и того же массива осушенных болот. Растения желтеют, скручиваются и погибают; лишь редкие экземпляры выбрасывают колос и дают зерно; при этом зерна щуплые и с малым весом. Эти явления наблюдались в странах древней культуры болот: в Голландии, Германии и др. Здесь эта болезнь получила разные, но случайные названия: «болезнь обработки», «белая чума», «болезнь верещатников» и мн. др.

До последнего времени причины ее трудно было установить, поскольку даже самые тщательные химические анализы не показывали разницы «больной» почвы от здоровой. Однако было замечено, что внесение небольших доз меди(25 кг медного купороса на 1 га) снимало болезнь и создавало нормальные условия для роста растений (Зенюк, 1937).

Вопрос о причинах «болезни обработки» в СССР приобрел большую остроту за последние годы в связи с широким сельскохозяйственным освоением болот.

Для того чтобы судить, насколько мало или много меди в болотных почвах, где проявляется «болезнь обработки», необходимо было иметь с чем сравнивать эти данные. В лаборатории Почвенного института Академии Наук СССР были проведены исследования на содержание и распределение меди в основных типах почв СССР, именно в таких почвах, как чернозем, краснозем, подзолистые почвы, на которых произрастают злаковые растения без меди и на которых «болезнь обработки» не проявлялась.

Больше всего меди содержится в красноземе; ее количество здесь достигает $1{,}48\times10^{-2}\%$. Меньше всего содержится меди в подзолистых почвах. В торфяно-подзолистой почве количество меди составляет $3{,}20\times10^{-3}\%$, тогда как в сильно подзолистой песчаной почве содержание меди составляет $8\times10^{-4}\%$. Чернозем занимает промежуточное положение; количество меди в нем не превышает $6{,}08\times10^{-3}\%$. (Виноградов А. П., Доклады АН СССР, № 9, 1940).

Распределение меди по профилю в этих почвах весьма различно. В красноземе количество меди по профилю не меняется и остается в пределах 1,38—1,40$\times$ $\times10^{-2}\%$. В подзолистых почвах содержание меди резко меняется по генетическим горизонтам. Минимум меди приходится на подзолистый горизонт (A_2). Количество меди составляет в торфяно-подзолисто-глеевой почве $1{,}62\times10^{-3}\%$, то же и в слабо подзолистой почве. В сильно подзолистой песчаной почве это количество еще меньше ($8\times10^{-4}\%$). Резкое накопление меди намечается в иллювиальных горизонтах (В) подзолистых почв. В торфяно-подзолисто-глеевой почве например количество меди составляет уже $3{,}10\times10^{-3}\%$; то же относится и к слабо подзолистой почве. В верхних горизонтах (A_1) подзолистых почв меди содержится больше, чем в горизонте A_2, что находится в связи с ее биологической аккумуляцией ($\leqslant3{,}20\times10^{-3}\%$).

В черноземах характерно для распределения меди по профилю ее максимальное содержание в верхних горизонтах и постепенное уменьшение с глубиной.

Именно верхняя часть гумусового горизонта в черноземе содержит 5,6—6,1 $\times 10^{-3}$%, меди, тогда как в нижней части его (ниже 120 см) количество меди снижается до 2,1 $\times 10^{-3}$%.

Перегнойно-глеевые почвы показывают увеличение количества меди с глубиной (от 1,9 $\times 10^{-3}$ до 4,7 $\times 10^{-3}$%).

Количество меди в торфяно-болотных почвах колеблется в широких пределах, начиная от 3 $\times 10^{-4}$% и кончая 7 $\times 10^{-3}$%, иначе говоря, содержание меди в торфяно-болотных почвах бывает низкое (меньше 3 $\times 10^{-4}$%), но бывает часто и настолько высокое (больше 7 $\times 10^{-3}$%), что сравнивается с количеством меди в черноземах (7 $\times 10^{-3}$%).

Данные показывают, что «болезнь обработки» проявляется только там, где содержание меди ниже 1—2 $\times 10^{-3}$%. Вегетационные и полевые опыты указывают на большой положительный эффект от внесения медных удобрений (из расчета 25 кг медного купороса на 1 га) на тех торфяно-болотных почвах, где количество меди в верхних горизонтах было ниже 1—2 $\times 10^{-3}$%. Увеличение урожая составляет 200—500% (рис. 1) (Седлецкий, Иванов и Король, 1941).

Рис. 1. Пшеница яровая: *1* — без удобрений и без меди, *2* — с полным удобрением, *3* — удобрение + медь, *4* — удобрение + медь. (Данные Лазарева.)

Повидимому, низкие количества меди не связаны с типом торфяно-болотных почв. Как удалось выяснить, решающую роль в некоторых случаях играют ключевые воды, которые, промывая торф, выносят из него медь. Имеет большое значение также и микрорельеф. В микропонижениях почвы всегда обеднены медью.

Во всех случаях наблюдается биологическая аккумуляция меди в верхних горизонтах (0—5 см). Например, в гипново-осоковых торфяно-болотных почвах в горизонте 0—10 см содержание меди составляет 1—2 $\times 10^{-3}$%, тогда как в нижележащих горизонтах оно снижается до 3 $\times 10^{-4}$%. Повидимому, после отмирания растений в процессе их разложения происходит вынос меди. Однако такой вынос наблюдается не во всех почвах; в некоторых из них высокое содержание меди сохраняется по всему профилю.

Отметим кратко, что полученные данные позволяют сделать следующие выводы: 1) заиленные торфяно-болотные почвы содержат много меди (более 5 $\times 10^{-3}$%), что объясняется обогащенностью коллоидов почв медью. Воды вымывают коллоиды из минеральных почв и, откладывая их на болотах, обогащают

последние медью; 2) грунтовые воды в бассейне р. Яхромы обеднены медью (менее $1\times10^{-6}\%$); 3) растения, произрастающие на почвах с низким содержанием меди, содержат меньше меди ($3\times10^{-5}\%$), чем растения, выросшие на почвах, богатых медью ($5\times10^{-4}\%$), и др.

Резкое снижение содержания меди в почвах микропонижений, а также в тех частях болотных массивов, которые постоянно промываются ключевыми водами, выдвигает вопрос о растворимости меди.

Проведенные специальные исследования по растворимости медных соединений в почвах показали, что все они обладают большой подвижностью. Даже чистая вода извлекает до 1% валовой меди. Растворимость в 0,5 н. азотной кислоте достигает 40 и 67%. Таким образом, медные соединения в почвах обладают довольно большой подвижностью и благодаря этому легко вымываются из почв. Отсюда становится понятным обеднение медью почв всякого рода понижений.

На практике поэтому всегда следует рассматривать болотные почвы понижений как обедненные медью.

Экспериментальный материал совершенно точно устанавливает связь «болезни обработки» с малыми количествами меди в почвах. Верхней границей содержания меди в почвах, ниже которой наблюдается «болезнь обработки», является $1—2\times10^{-3}\%$ меди. Во всех случаях на участках болотных почв, на которых проявлялась «болезнь обработки», содержание меди составляло не больше $1—2\times10^{-3}\%$, чаще же содержание меди было меньше $3\times10^{-4}\%$[1] (рис. 1).

Сейчас пока трудно говорить о степени нуждаемости болотных почв в медных удобрениях, мы можем лишь установить заблаговременно перед введением болотных почв под сельскохозяйственную культуру, нуждаются ли данные болотные почвы в медных удобрениях или нет. Можно предварительно картировать болотные почвы по их отношению к медным удобрениям и заранее выделить те участки, на которых будет проявляться болезнь и которые поэтому нуждаются в медных удобрениях. Отсюда вытекает возможность более рационального применения медных удобрений.

Химические методы определения меди в почве изложены в статье Е. В. Бобко (стр. 137). Ниже дается краткое описание методики спектрального определения меди, принятой в Почвенном институте Академии Наук СССР.

СПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ В ПОЧВАХ

Источником света служит ацетилено-воздушное пламя, которое возбуждает две линии меди (3247 Å и 3274 Å) и позволяет обнаружить медь в пробе при концентрации $3\times10^{-4}\%$. При определении меди с помощью пламени исключены наложения линий спектра других элементов, что было бы неизбежно при возбуждении спектра электрической дугой или конденсированной искрой. Кроме того, ацетиленовое пламя позволяет избежать применения угольных (или иных) электродов, которые бывают загрязнены медью и очень трудно поддаются очистке. Эти два обстоятельства весьма существенны при определении малых количеств элемента.

Почва без предварительной химической подготовки вводится в пламя при помощи вдувателя, схема которого показана на рис. 2.

150—200 мг почвы помещают в сосуд *5*. Воздух, поступающий в сосуд *5* через кран *2* и трубки *3*, *4*, захватывает часть почвы и переносит ее в горелку *6*. Здесь она подхватывается потоком воздуха и ацетилена и перепосится в пламя. Во время работы по сосуду *5* непрерывно ударяет молоточек электрического звонка. Краны *1* и *2* дают возможность регулировать поток воздуха. Узкая трубка *7* с пробкой хорошо предохраняет от загрязнения почвой нижерасположенные

[1] Полевые и вегетационные опыты Московской болотной станции находятся в полном согласии с спектральными данными по содержанию меди в торфяно-болотных почвах р. Яхромы (Лазарев).

краны. Длина горелки — 200 мм, ширина 6—8 мм, высота сосуда — 30 мм, ширина его — 25 мм.

Элементом сравнения (внутренним стандартом) служил кадмий, который дает очень удобно расположенную линию 3261 Å и отсутствует в почве.

Относительная интенсивность линии меди 3247 Å и линии кадмия 3261 Å определялась методом фотографического фотометрирования при помощи диафрагм.

Идея метода заключается в следующем. Перед линзой коллиматора помещается треугольная диафрагма, в точке пересечения крайних лучей ставится треугольная диафрагма, верхний край которой расположен на оптической оси. При таком расположении диафрагм от каждой точки источника света (щели спектрографа) через первую диафрагму проходит различное количество световой энергии, и поэтому вдоль действительного изображения (спектральной линии) будет квадратичный спад интенсивности второго порядка.

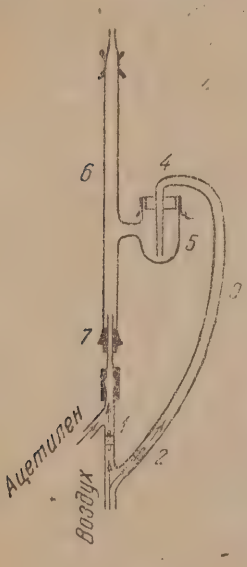


Рис. 2

Спектральные линии различной интенсивности дают различную высоту. Для треугольной диафрагмы теория метода дает следующую зависимость между интенсивностями линий и их высотами на пластинке:

$$\frac{I_1}{I_2} = \left(\frac{H - h_2}{H - h_1}\right), \qquad (1)$$

где I_1, I_2 —интенсивности, h_1, h_2 — соответствующие им высоты линий на пластинке и H — высота неослабленной линии.

Для построения градуировочных графиков были приготовлены эталоны с определенным содержанием меди. Основным веществом для эталонов служила торфяная почва, свободная от меди, и искусственные смеси из кремневой кислоты, угля и др. На 1 г эталона вводилось в виде раствора 30 мг хлористого кадмия.

Спектр эталонов фотографирования. Величины линий меди и кадмия на спектрограмме измерялись с помощью окуляра со шкалой. По формуле (1) вычислялась относительная интенсивность меди. По полученным данным строился градуировочный график зависимости относительной интенсивности меди от ее концентрации. Содержание меди определялось по отношению к сухой почве. Почва просушивалась при 105°, бралась навеска в 3 г, в которую вводился раствор хлористого кадмия также из расчета 30 мг на 1 г почвы. Проба тщательно перемешивалась, высушивалась и растиралась в ступке. Большая навеска почвы и кадмий в виде раствора брались для лучшего усреднения пробы.

После фотографирования и измерения спектрограммы исследуемой пробы вычислялась относительная интенсивность линии меди и по ранее построенному градуировочному графику определялась ее концентрация. Средняя арифметическая ошибка одного определения в интервале концентраций 1×10^{-3}—1×10^{-2} % равна ± 8% от определяемой концентрации.

Непосредственное определение меди в растениях, водах, вытяжках и некоторых почвах затруднительно вследствие чрезвычайно малой ее концентрации (меньше 1×10^{-3} %). Поэтому растения и почвы с большим содержанием гумуса предварительно осторожно озолялись, при этом их вес уменьшался в 3—4 раза. Остаток анализировался, после чего производился соответствующий пересчет. Там, где не требовалось большой точности, анализ почв производился по методу сравнения спектров (спектра пробы со спектрами эталонов). При анализе вод и вытяжек они предварительно выпаривались досуха. Остаток анализировался непосредственно или после разбавления почвой или искусственными смесями, свободными от меди.

Относительная интенсивность линии меди зависит от фотографируемой области пламени. Это указывает на то, что кривые эмиссии вдоль пламени у различ-

ных элементов не совпадают. В нашей работе расстояние от вершины зеленого конуса пламени до нижнего края сохранялось в 15 мм. Небольшие изменения давления воздуха и ацетилена не влияют на результаты анализа, к тому же давление можно довольно точно поддерживать на требуемой величине.

ЛИТЕРАТУРА

Виноградов А. П., Содержание меди в различных почвах. Доклады АН СССР, № 9, 1940.

Зенюк А., Медные удобрения под зерновые культуры на осушенных болотах. Сельхозгиз. М. 1937.

Седлецкий И. Д. и Иванов и Д. Н., Распределение меди в главнейших типах почв Союз ССР. Доклады АН СССР, т. XXX, 1, стр. 51—53, 1941.

Филиппов Л. Н., Спектральный анализ, М., 1947.

Седлецкий И. Д., Иванов Д. Н. и Король С. Распределение меди в торфяно-болотных почвах. Доклады Академии сельскохозяйственных наук им. В. И. Ленина, 1941

В. Н. ПАНФИЛОВ

ОБОРУДОВАНИЕ АГРОХИМИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ

I. ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЕ АГРОХИМИЧЕСКИЕ ЛАБОРАТОРИИ ИНСТИТУТОВ И ОПЫТНЫХ СТАНЦИЙ

1. Постройка лаборатории

1) Общие указания

При проектировании постройки агрохимической лаборатории обязательно должен участвовать агрохимик. Этим будут устранены возможные осложнения и ошибки, требующие иногда значительного переоборудования только что построенной лаборатории.

Готовых рецептов для проектирования лаборатории дать нельзя. В каждом отдельном случае должны быть учтены местные условия, программы, направление исследования и другие моменты. Здесь можно дать указания только общего порядка.

В том случае, когда агрохимическая лаборатория не является самостоятельной, а только частью научно-исследовательского учреждения, ее необходимо расположить в верхнем этаже здания. Агрохимики работают с крепкими кислотами и многими веществами, выделяющими едкие или ядовитые пары и газы; бо́льшая их часть идет вверх. А так как воздух в вентиляции в большинстве случаев также поднимается вверх, то, когда лаборатория находится в верхнем этаже, все эти пары легче выходят наружу и, следовательно, оборудование других лабораторий меньше портится. Кроме того, оборудование вытяжной вентиляции верхнего этажа обходится значительно дешевле.

Если агрохимическая лаборатория находится в верхнем этаже, необходимо, кроме общей лестницы, предусмотреть еще самостоятельную лестницу, ведущую непосредственно в этот этаж. В опытных учреждениях для агрохимических лабораторий все же целесообразнее строить отдельные здания.

По отношению к сторонам света здание лаборатории следует располагать в направлении с востока на запад.

Наиболее удобными конфигурациями больших зданий являются прямоугольная и Г-образная. Они удобны в отношении как эксплоатации, так и возможности дальнейшего их расширения путем пристройки.

Агрохимическая лаборатория должна состоять из следующих помещений:

1. Кабинет для заведующего лабораторией и прилегающая непосредственно к нему лаборатория для личной работы. В крайнем случае рабочие лабораторные места могут быть оборудованы и в кабинете.
2. Комната для помощника заведующего (если при большом штате сотрудников предусмотрена эта должность).
3. Комната(ы), оборудованная(ые) рабочими лабораторными местами для руководящих специалистов.
4. Аналитический(е) зал(ы).
5. Весовая комната (в ней же могут помещаться и установки для титрования).
6. Кислотная комната (для работ с крепкими кислотами, царской водкой; в этой же комнате могут проводиться работы, требующие применения значительных количеств аммиака, конечно, разновременно).
7. Комната, оборудованная для сжигания по Кьельдалю (в этой же комнате помещаются и установки для отгона).
8. Термостатная. Мы считаем наиболее целесообразным и экономичным сосредоточить все термостаты и сушильные шкафы (установленные на различные температуры) в одной специальной комнате, а не распределять их по всем рабочим комнатам.
9. Моечная, обязательно оборудованная горячей водой.
10. Разборочная для разборки растительных и почвенных проб.
11. Размольная.
12. Перегонная для получения дестиллированной воды.
13. Библиотека и читальный зал.
14. Газогенераторная.
15. Склад химической посуды и реактивов.
16. Вакуумная и зарядная.
17. Фотографическая.

Если агрохимическая лаборатория представляет собой часть научно-исследовательского института, то помещения 12—17 являются общими.

Помимо перечисленных помещений, агрохимическая лаборатория должна иметь и вспомогательные: переднюю, коридор и пр.

Необходимо отметить, что весовая комната и комната для сжигания должны быть обращены окнами на север. Если окна этих комнат (в особенности весовой) обращены на юг, то в солнечные дни их следует завешивать белыми шторами для защиты от ярких солнечных лучей, которые вредно действуют на точные чувствительные аналитические весы и титрованные растворы.

2) Полы

В связи с тем, что значительную часть рабочего времени аналитики проводят на ногах, материал, из которого сделан пол, имеет большое значение. Пол должен быть мягким; керамиковые или цементные полы мало подходящи для агрохимических лабораторий.

К мягким полам относятся марблоидные, деревянные и покрытые линолеумом.

Полы, покрытые марблоидом, представляющим смесь хлорокиси магния с древесными опилками (носит название также ксилолита), — мягки, гладки и хорошо натираются, но не очень стойки по отношению к химическим реактивам. Кроме того, они легко растрескиваются и крошатся, что ограничивает их применение.

Лучше всего деревянные полы (из досок или паркетные). Единственным возражением против них служит нестойкость их к кислотам и другим реактивам. Однако при аккуратной работе паркетные полы служат десятки лет. В данном случае очень важно для настилки употреблять сухой выдержанный дубовый паркет, который не давал бы трещин при последующем высыхании. Это требование в такой же мере относится и к полам из досок. Пол, настланный из невыдержанных досок, в лабораторных условиях очень быстро ссыхается, дает значительные трещины, шпаклевка в таких местах отстает, и пол принимает очень непривлекательный вид. В трещинах скопляются лабораторный мусор и пыль, удалить которые нельзя. Такой пол требует капитального ремонта (перестилки), что сопряжено с большими неудобствами (с необходимостью передвигать лабораторные столы, соединенные с водопроводом, канализацией и техническим электротоком).

Значительную часть полов в агрохимической лаборатории можно покрыть линолеумом, который должен быть гладким, однотонным. Следует избегать линолеум с рисунками, так как последние быстро стираются в местах нахождения работающих и теряют свой вид.

3) Внутренняя отделка помещений

Как правило, стены и потолки во всех помещениях агрохимической лаборатории должны быть гладкими, без карнизов и каких-либо других украшений во избежание оседания и скопления на них трудно удаляемой пыли. По этой же причине желательно, чтобы переход стены в потолок был закругленным, а стыки стен с потолком не имели острых углов.

Окраска должна быть приятной для глаз и не мешать различать оттенки осадков, растворов и т. п. Этим требованиям наиболее удовлетворяет светложелто-коричневый тон. Этот тон из всех цветов, кроме белого, максимально отражает свет (60%). Окрашивать в белый цвет не рекомендуется, так как последний быстро изменяется под действием различных паров и пыли.

Масляная панель окрашивается в тот же цвет, но несколько темнее.

Панель от верхней части стены отделяется прямой линией такого же цвета, но еще более темного оттенка.

Окраску других (не лабораторных) помещений рекомендуется производить светлыми тонами также трех оттенков. Из светлых тонов наиболее приятным для глаз является светло-зеленая окраска различных оттенков.

Особое внимание должно быть обращено на окраску потолка. Если по каким-либо причинам нельзя покрыть потолок масляной краской, то употребляемая для этой цели краска должна быть клеевой на хорошем клею, чтобы побелка не сыпалась. В противном случае неизбежны порчи анализов.

Двери лучше всего окрашивать в тон стен, но немного темнее. Окраску дверей белой масляной краской лучше избегать, так как белые двери быстро загрязняются. Это же относится к окраске оконных переплетов и подоконников.

Вообще все краски, применяемые для окраски лабораторных помещений, совершенно не должны содержать соединений свинца, так как такие краски быстро темнеют от действия на них сероводорода, всегда содержащегося в воздухе лабораторий.

4) Естественное освещение

Оптимальной площадью окон в лабораторных помещениях является 20% площади соответствующего помещения. Эта площадь не должна снижаться ниже 15%, когда помещение становится уже темным и малопригодным для лабораторных работ. Освещенность выше 20% во многих случаях является чрезмерной.

При устройстве окон прежде всего необходимо обратить внимание на высоту подоконников. Подоконники должны быть на одной высоте (не ниже) с лабораторными столами (обычно 90 см). Это позволяет использовать их для некоторых работ, требующих наиболее сильного освещения (например, колориметры, рефрактометры).

Подоконники лучше делать железобетонными и только в крайнем случае деревянными, так как последние сильно портятся от химических реактивов. Для удобства размещения лабораторных столов расстояние от окна до стены или перегородки не должно быть меньше ширины лабораторного стола. При высоте лабораторного помещения в 3,5 м и ниже верхний край оконного проема должен находиться от потолка на небольшом расстоянии.

Расположение окон в помещении должно быть согласовано с размещением лабораторных столов и вытяжных шкафов.

Окна обязательно должны быть оборудованы достаточным количеством легко и удобно отворяющихся форточек.

Величина окон и их оформление зависят от общего архитектурного оформления всего здания. Практика показывает, что для лабораторий наиболее удобны в эксплоатационном отношении трехстворчатые окна с отворяющейся наружу средней створкой. Наиболее удобные размеры такого окна следующие: ширина 2,2 м, высота также 2,2 м, считая от подоконника, с наименьшим количеством поперечных перекладин в рамах. Эти требования легко могут быть учтены архитектором при оформлении здания.

5) Искусственное освещение

Рабочие лабораторные помещения должны быть достаточно хорошо освещены, чтобы можно было проводить без напряжения работы с колориметром, титрование и др. Свет не должен быть слишком ярким и раздражать глаза, а по возможности рассеянным.

Этим требованиям в наибольшей степени отвечает комбинированная система общего и местного освещения. Для общего освещения лучше всего устанавливать потолочные подвесные арматуры типа «Люцетта» со стеклом молочного цвета.

Такие арматуры с электрическими лампочками по 100 W в каждой устанавливаются из расчета одна лампа на каждые 20 м² площади пола. В комнатах площадью до 20м² устанавливается соответствующее количество арматур, причем их располагают таким образом, чтобы не затенять различных установок и приборов. Выключатели от арматур устанавливаются на стене с правой стороны от входных дверей.

При большом количестве установленных арматур электропроводку необходимо оборудовать таким образом, чтобы каждые две арматуры имели отдельный провод и отдельный переключатель, чтобы можно было выключать только одну из двух арматур. Такое оборудование электропроводки вызывается, во-первых, соображениями экономии электроэнергии, так как позволяет освещать не все помещение, а только требуемую его часть, во-вторых, в случае какой-либо местной аварии или короткого замыкания не все помещение погружается в темноту.

Местное освещение рабочих мест осуществляется подвесными арматурами «Альфа» на блочном спуске. Мощность электроламп в 40 W в таких арматурах вполне достаточна. При этом каждая арматура должна иметь отдельный выключатель.

Наиболее удобное освещение аналитических весов при помощи стенных бра с матовым или молочным абажуром и лампочкой в 40 W. Каждое бра должно иметь отдельный выключатель, установленный на стене справа от весов. Для освещения рабочих мест, аналитических весов и различных приборов лучше всего употреблять электролампочки матового стекла.

Для освещения вытяжных шкафов надо применять бра, установленные на шкафу, с выключателями около дверок. По возможности нужно избегать установки арматур и электропроводки внутри вытяжного шкафа, так как они обычно разъедаются парами кислот и щелочей, что неизбежно ведет к короткому замыканию.

В кислотной комнате, в комнате для сжигания по Кьельдалю, в моечной необходимо устанавливать для освещения герметические арматуры.

В лабораторных помещениях все же неизбежно наличие паров кислот и щелочей, разъедающих металлические части, поэтому вполне целесообразно применять осветительную арматуру, покрытую эмалью или кислотоупорными красками. Для этой цели удобны также изделия из алюминия или покрытые алюминиевой краской.

При планировке осветительной сети (место установок арматуры, выключателей, штепселей и т. п.) агрохимик должен принимать самое активное участие, предоставив техническое выполнение проекта электрикам. По возможности в проекте надо предусмотреть запасные линии на случай могущей возникнуть необходимости в дополнительном освещении. Для предохранения электропроводки от вредного действия паров кислот и щелочей ее нужно выполнить проводом Куло, проводом ПРН в трубках Бергмана, проводом СРГ или заделывать в кладку стен, при этом, однако, следует избегать проводки в наружных стенах, так как в этом случае возможна порча изоляции от сырости.

6) Отопление

Все технические расчеты по отоплению должны быть выполнены соответствующими специалистами-инженерами; здесь мы остановимся только кратко на некоторых практических моментах. Наиболее удобной системой отопления является водяная. Она, во-первых, обеспечивает равномерную температуру во всем здании, и во-вторых, требует очень мало ремонта и проста в обслуживании. Наиболее удобны в эксплоатационном отношении и просты в обслуживании секционные котлы Стребеля или Стреля с соответствующей площадью нагрева. Сама система должна быть двухтрубной с верхней разводкой; разливные трубы укладываются в чердачном помещении. Радиаторы должны быть гладкими, легко доступными

для обтирания, установлены открыто, а не в нишах (это значительно выгоднее в тепловом отношении) и снабжены кранами двойной регулировки.

7) Водопровод и канализация

Каждое лабораторное помещение должно быть оборудовано водопроводом и канализацией. При проектировании водопровода и канализации обязательно участие агрохимика, который должен дать точные указания о количестве кранов и их расположении в каждом лабораторном помещении, а затем тщательно проверить составленную схему.

При устройстве водопровода, вне зависимости от источника воды — общегородского или местного, для лабораторных работ имеет большое значение бесперебойное снабжение и равномерность давления в сети. Если по каким-либо причинам предвидятся резкие колебания давления в сети (что крайне нежелательно при работах с водоструйными насосами, холодильниками и пр.), то во всяком случае целесообразно в чердачном помещении установить специальный резервуар соответствующей емкости, через который вода распределяется во внутренней сети лаборатории. Установка такого резервуара обеспечивает постоянное одинаковое давление в сети. Вводная труба снабжается автоматически действующими кранами и контрольной сливной трубой, которая выводится в канализацию или на крышу.

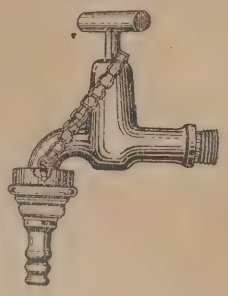


Рис. 1. Насадка для водопроводного крана.

При проводке сети должна быть предусмотрена установка водомера и пожарной линии с необходимым количеством стояков, проходящей помимо водомера и обводной линии, на случай ремонта основной. Водопроводная и канализационная сети должны быть смонтированы таким образом, чтобы к ним имелся свободный доступ для осмотра и ремонта.

Для расчета водопроводной сети можно исходить из расхода воды в 0,7 л/сек на каждую точку при 25% одновременной их работы. Для расчета стоимости воды при эксплоатации лаборатории можно принять в среднем расход воды в 125 л на каждого сотрудника в день.

Водопроводные краны, предназначенные для обслуживания водоструйных насосов, холодильников и других приборов, должны иметь специальные наконечники (рис. 1) для более удобного присоединения каучуковых трубок.

8) Газопровод

Оборудование лаборатории газом необходимо, так как большинство работ, связанное с нагреванием и сжиганием, проводится при помощи газа. Даже наличие значительного количества приборов, сконструированных для электротока, далеко не умаляет значения газа для лаборатории.

В настоящее время существует три источника получения газа: общегородской светильный газ, карбюрированный воздух и горючие газы различных предприятий.

Пользование общегородским светильным газом наиболее просто, удобно и не вызывает дополнительных затрат на установку специальных аппаратов; но этот способ в настоящее время возможен лишь в нескольких больших городах, имеющих газовые заводы. Пользование горючими газами различных предприятий возможно только в том случае, если лаборатория находится вблизи соответствующих предприятий, потребляющих или вырабатывающих эти газы (коксовые, нефтяные и пр.). Большинство же лабораторий должно пользоваться карбюрированным воздухом, получаемым путем насыщения воздуха парами бензина в специальных бензино-газовых аппаратах. Такие аппараты изготовляются мастерскими 62 детского дома Ленгороно (Ленинград, Кировский остров, Большая аллея, № 13). Изготовленные этими мастерскими бензино-газовые аппараты не имеют газгольдера и поэтому безопасны в пожарном отношении, могут работать не только на авиабензине, но и на более тяжелом (уд. в. 0,74—0,76).

Так как в большинстве случаев для снабжения лабораторий газом приходится прибегать к установке бензино-газовых аппаратов, мы даем более подробное описание работы этих аппаратов (рис. 2).

а) Установка аппарата

1. Помещение для аппарата должно быть не меньше 3×3×3 м, изолированное, с широким окном или с верхним фонарем; окно должно открываться наружу.

В помещении устраивается приточно-вытяжная вентиляция. Рубильники и предохранители ставят вне помещения, а освещение устанавливают в герметической арматуре.

При исправном состоянии и систематическом наблюдении аппарат вполне герметичен и безопасен.

2. Трубопровод должен иметь окружающую температуру 14—20°, иначе газ будет конденсироваться в бензин.

3. Трубопровод необходимо поднимать выше отверстия выхода газа из трубы вентилятора (22).

4. Давление в аппаратуре без нагрузки составляет в больших аппаратах 120 мм, в ма-

лых 90 мм водяного столба, причем в дальней точке газопровода оно не должно быть менее 35 мм.

5. Аппарат нужно устанавливать по ватерпасу на досках, обшитых сверху асбестом и железом (для безопасности и уменьшения шума от вентилятора).

6. При установке электромотора расстояние между шкивами вентилятора и мотора должно быть от 1 до 1,5 м при соответствующем нормальном натяжении ремня.

б) Подготовка и пуск аппарата

1. Наполнить водой резервуар корпуса (*20*) через воронку до уровня пробного краника.

2. При первом пуске и полной смене воды необходимо аккуратно залить бензином до 5 л в отверстие (*25*).

3. Наполнить бензином корпус бака через отверстие (*1*), при наливании смотреть на указатель уровня бензина (*3*).

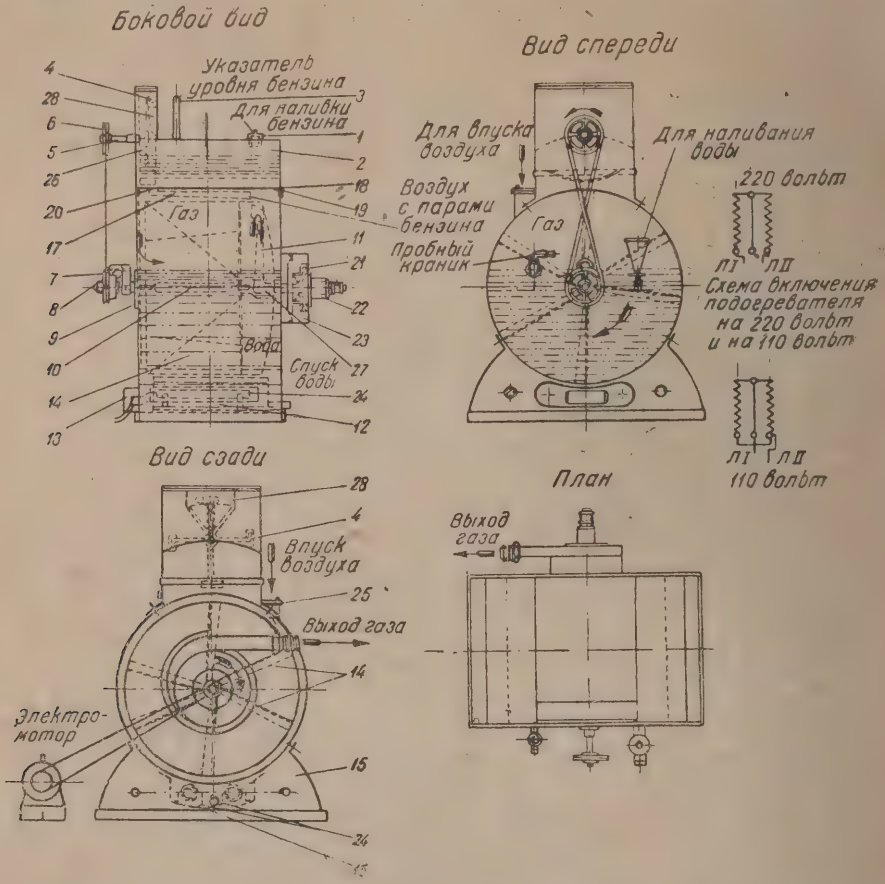


Рис. 2. Бензиновый генератор мощностью 120 горелок Бунзена системы Панкратова.

4. Надеть круглый ремень крестообразно на шкив распределителя (*6*) и шкив турбины (*7*). Вращение шкива происходит по направлению часовой стрелки.

5. Надеть и натянуть ремень с электромотора на шкив вентилятора (*22*). Вращение вентилятора происходит по часовой стрелке.

6. Смазать подшипники вентилятора, набив тавотом масленку.

7. Открыть крышку регулятора впуска воздуха (*25*).

8. Открыть запорный пробковый кран в линии потребления.

9. Открыть кран уровня воды, надеть на конец крана каучуковую трубку, а второй конец опустить в герметически закрытую банку, куда будут стекать неиспарившиеся части бензина, годные для автомобилей.

10. Включить электромотор, а при наличии холодного помещения или тяжелого бензина и подогреватель.

в) Процесс работы аппарата

1. При включении в работу электромотора, который сцеплен посредством ремня и шкивов с вентилятором (*22*), при вращении последнего со скоростью от 2 500 (в малых) до 3 500 об/мин (в больших аппаратах) происходит высасывание воздуха в свободной от воды верхней части турбины, где и образуется разреженное пространство (вакуум).

2. Атмосферный воздух, производя давление через отверстие регулятора (*25*), проходит между корпусом и верхней частью барабана турбины над водой. Это пространство насыщено парами бензина (насыщается при своем движении). Отсюда атмосферный воздух устремляется в одно из более открытых крыльев турбины, выталкивая воду (являющуюся затвором) в разреженное пространство (внутри турбины), свободное от воды. Здесь пары бензина быстро превращаются в газ и гонятся вентилятором по трубе через сетку (Дэви) в линию газопровода. При этом вода сливается вниз, а турбина делает вращательное движение на четверть оборота. Скорость вращения турбины зависит от расхода газа и мощности аппарата. На вал турбины насажен шкив (*7*), сцепленный накрест ремнем с другим шкивом (*6*). На валу (*7*) находятся черпаки (*4*), которые при своем вращении захватывают бензин из бака (*2*), и через сетку воронки (*28*) по трубке (*26*) и по лотку с дырочками выливают бензин равномерно на поверхность барабана турбины, создавая, благодаря значительной площади, большую возможность испарения бензина.

При внезапных остановках вентилятора (вследствие обрыва ремня или прекращения подачи электроэнергии) вода в очередном для вталкивания газа крыле турбины своей тяжестью может дать обратный толчок и, следовательно, вызвать обратное течение газа в газопроводе и засасывание пламени в аппарат. Во избежание взрыва в ниппель выхода газа ставится сетка (Дэви); вторым предохранителем является приспособление (*8*), которое при помощи зубчатки с собачкой не дает возможности турбине повернуться в обратную сторону, а следовательно, исключает возможность засасывания пламени.

г) Правила обслуживания аппарата

1. Поддерживать нормальный уровень воды, для чего пробный кран держать при работе открытым, а после остановки закрытым.
2. Смазывать каждый день подшипники вентилятора, набивая масленки тавотом.
3. Включать подогреватель (*16*) желательно при каком угодно бензине, в особенности при тяжелом; подогрев должен быть не более 35°.
4. Воду нужно менять при легком бензине (уд. в. 0,68—0,70) один раз в 3 месяца, а при тяжелом (0,70—0,74) — каждый месяц.
5. В помещении газогенератора строго воспрещается ходить с огнем и курить, а также разливать бензин по полу и оставлять его в открытых сосудах.
6. Если во время работы не будет открыт пробный краник, то неиспаряющийся бензин образует жировую поверхность, которая будет задерживать испарение, и при большом скоплении, в особенности при тяжелом бензине, уровень воды с бензином настолько поднимается, что закроет отверстие крыльев, атмосферное давление не в состоянии будет вытолкнуть воду и турбина остановится, прекратив подачу газа. То же происходит при наливнии воды выше уровня контрольного крана. Вентилятор, работая и при высоком уровне, будет засасывать воду и бензин в корпус, а из корпуса в линию газопровода, наполнив последний водой, и закроет доступ газа к приемникам; для восстановления нормальной работы засасываемую воду нужно будет выпустить.
7. При малом уровне воды турбина остановится, прекратив подачу бензина, так как воздух будет прорываться через свободные от воды крылья турбины; газ будет получаться слабым до тех пор, пока будут иметься остатки бензина на поверхности, с расходом которых подача газа прекратится.

Причины прекращения подачи газа:
1) большой или малый уровень воды в аппарате,
2) засасывание воды в вентилятор и газопровод,
3) засорение сетки Дэви,
4) загрязнение сетки (*28*) бензином.

д) Разборка аппарата

1. Вылить воду из нижней пробки и, когда вода выйдет за маховик турбины (*7*), поворачивать турбину до тех пор, пока вода не выльется из всех крыльев.
2. Разъединить трубопровод, снять маховик турбины, тормоз и сальник.
3. Отвернуть гайки, снять крышку вентилятора (*22*) вместе с крыльями.
4. Отвернуть корпус вентилятора (*23*) как снаружи, так и внутри.
5. Поставить аппарат вертикально, подложив под края крышки, чтобы вал не касался пола, во избежание изгиба вала.
6. Отвернуть гайку у круглого фланца.
7. Отвернуть гайки по окружности крышки барабана и снять ее.
8. Вытащить турбину не менее как вдвоем или при помощи блоков, распаять, если нужно, проверить и снова запаять.

е) Сборка аппарата

1. Сборка аппарата будет происходить в порядке, обратном разборке; причем прокладки нужно тщательно пропитать и смазать во избежание просачивания воды и прорыва газа, что весьма опасно. Смазывать нужно тавотом.
2. Когда аппарат будет собран, проверить правильность сборки: при поворачивании за маховик турбины она должна свободно вращаться. Затрудненное вращение указывает или на перекос в круглом фланце или на сильно затянутый сальник.

ж) Расход бензина

1. Расход газа на одну горелку Бунзена, в зависимости от давления и удельного веса газа, колеблется от 180 до 150 л в 1 час.

2. Для образования одного кубометра газа (1 000 л) необходимо от 275 до 300 г бензина, в зависимости от удельного веса.

з) Причины плохой работы аппарата

Причины возможной остановки аппарата могут быть следующие.

1. Плохая работа турбины, что будет выражаться в работе толчками или полной остановке.

2. Отрыв крыльев вследствие ржавления или замораживания воды.

Для устранения указанных причин нужно разобрать аппарат.

и) Схема проводки и расчеты газовой линии

Схема всей проводки газовой линии составляется соответствующими специалистами; техническое задание дается агрохимиком с подробным указанием точек установки газовых кранов и количества одновременно работающих горелок. Последнее указание для проектирования очень важно, так как при пользовании общегородским газом это необходимо, чтобы установить размер газового счетчика. Целесообразно вместо одного счетчика большого размера установить параллельно два счетчика меньших размеров.

1 *2*

Рис. 3. Газовые краны: *1*—одинарный, *2*—двойной.

В случае наличия в газовой сети больших колебаний в давлении газа необходимо установить диафрагмовый или ртутный регулятор. Регулятор устанавливается сейчас же после счетчика.

При расчете количества устанавливаемых бензино-газовых аппаратов нужно исходить из следующих соображений. При наличии в лабораториях больше 60 горелок, но меньше 120 нужно установить два аппарата на 60 горелок каждый; при количестве горелок больше 100, но меньше 200—два аппарата на 120 горелок каждый; при числе горелок больше 200, но меньше 400—два аппарата на 200 горелок каждый и, наконец, при количестве горелок свыше 400—два бензино-газовых аппарата такой мощности, чтобы каждый из них в отдельности мог обслужить нормально действующее количество горелок.

Установка двух аппаратов меньшей мощности вместо одного большого целесообразнее по экономическим соображениям, так как в случае неполной нагрузки газовых горелок создается экономия в электроэнергии и бензине и, кроме того, получается резерв на случай аварии и ремонта.

На газовой линии у мест непосредственного пользования газом устанавливаются газовые краны (рис. 3) или одинарные *1* или двойные *2*. Во избежание утечки газа краны должны быть хорошо притерты.

При карбюрированном воздухе можно пользоваться газовыми горелками всех систем (Бунзена, Теклю, Меркера). Однако необходимо заметить, что в случае использования для бензино-газовых аппаратов более тяжелого бензина (уд. в. 0,73—0,76) необходимо отверстие для газа у мелких горелок рассверливать до 2 мм, а у больших — до 4 мм, в особенности у горелок, расположенных далеко от аппарата. Необходимо иметь в виду, что мощность бензино-газовых аппаратов, изготовляемых 62 детдомом Ленгороно, рассчитана в горелках Бунзена с диаметром отверстия в 1 мм.

При расчетах схемы газопроводок для карбюрированного воздуха можно пользоваться следующими данными:

Таблица расчетов газопровода

Длина трубопровода в м	Число питаемых горелок Бунзена по 150 л/час при отверстии в 1 мм и при диаметре трубопровода								
	10 мм	13 мм	19 мм	25 мм	32 мм	38 мм	51 мм	64 мм	76 мм
6	2	6	20	40	80	120	260	460	756
10	1	4	13	25	50	80	180	375	567
15	1	3	9	20	40	60	155	268	453
20	—	2	8	17	35	55	132	230	373
30	—	1	6	12	25	45	112	200	325
45	—	—	4	9	19	30	88	160	288
60	—	—	3	7	16	26	75	153	252
90	—	—	1	4	13	20	55	134	216
100	—	—	1	3	12	13	50	120	180

9) Вакуум

Если планом работ агрохимической лаборатории предусматривается много работ, требующих отсасывания (осадки, сушка и перегонка в вакууме и др.), то вместо пользования большим количеством водоструйных насосов целесообразно установить масляный вакуум-насос, дающий разрежения около 700 мм ртутного столба, с разводкой от него линий непосредственно к рабочим столам. Такие насосы изготовляются Московским электрозаводом. Насос устанавливают по возможности в отдельной небольшой комнате в первом этаже, включить его в работу можно там, где установлено наибольшее количество кранов. По имеющимся наблюдениям, такой масляный вакуум-насос хорошо обслуживает лаборатории, расположенные во втором и третьем этажах.

Проводка вакуума производится обычными водопроводными трубами, но сваренными в местах стыка. В крайнем случае может быть допущено и обычное соединение труб, но тщательно проверенное. Краны должны быть поворотного типа (рис. 4) или обычные газовые, тщательно притертые.

Рис. 4. Вакуумный кран.

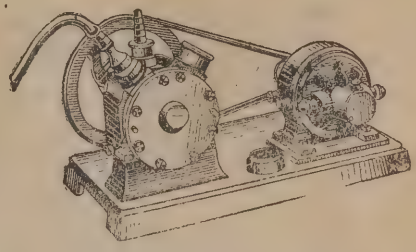


Рис. 5. Вакуум-насос Геде.

При небольшом объеме работ, требующих вакуума, очень удобны передвижные масляные вакуум-насосы Пфейфера или Геде (рис. 5). Эти насосы дают разрежение до $^1/_{50}$ мм ртутного столба и приводятся в действие небольшим мотором в 0,3—0,4 л. с.

10) Постоянный ток

Для проведения некоторых работ, а также для зарядки аккумуляторов в агрохимической лаборатории необходимо иметь не переменный, а постоянный ток. Для получения постоянного тока (напряжением большей частью 110—120 V) устанавливается унформер необходимой мощности. Унформер может быть установлен в одной комнате с масляным вакуум-насосом. Электропроводка постоянного тока от унформера подводится к нужным рабочим столам, на которых устанавливают или отдельные от общелабораторного технического тока мраморные щитки с предохранителями и клеммами, или штепсельные розетки. Последние должны отличаться от розеток переменного тока цветом или иметь соответствующую четкую надпись.

2. Лабораторная мебель

При оборудовании лаборатории необходимо выбрать наиболее удобную лабораторную мебель. К сожалению, на нее все еще не выработаны стандарты. Поэтому имеются случаи, когда изготовленная лабораторная мебель оказывается неудобной в эксплоатации и не удовлетворяет предъявляемым к ней требованиям, а переделать ее в большинстве случаев уже не представляется возможным.

В настоящее время можно рекомендовать некоторые виды лабораторной мебели, в первую очередь лабораторных столов и вытяжных шкафов.

1) Лабораторные столы

Лабораторный стол первого типа (рис. 6) имеет в длину 150, в ширину 75, в высоту 90 см (до верхней поверхности столешницы). Стол состоит из нижней, верхней (съемной) части и полок.

Нижняя часть стола представляет собой два смежных шкафчика, высотой 73 см и шириной (в чистоте) 67 см. Внутри одного шкафчика имеется одна передвижная полка; другой шкафчик — без полки (для хранения высоких предметов).

Верхняя часть стола, общей высотой 22 см, состоит из 6 выдвижных ящиков, расположенных в два ряда, и крышки. Глубина нижних двух ящиков 11 см, четырех верхних ящиков 7 см, толщина крышки 4 см. Верхняя часть стола для удобства работы в сидячем положении шире нижней на 10 см.

Столы делают из дубовых досок, дверки и боковые стенки — из тройной фанеры и офанеровки под дуб. Столы покрывают светлым лаком.

Крышка стола покрыта однотонным коричневым линолеумом. Полка над столом — из дубовых досок толщиной 1,5 см, шириной 25 см. Расстояние от крышки стола до первой полки — 24 см, а между полками—20 см; длина полки такая же, как и стола; полка во избежание прогибов имеет посредине подпорку.

Два стола соединяются между собой не сплошь, а с разрывом между нижними частями в 75 см, а в верхней части соединяются доской и покрываются одним куском линолеума,

представляя как бы один большой стол. Разрыв между столами очень удобен как для работы, так и для монтажа.

Между полками на столах установлено по два водопроводных крана на высоте 40 см от крышки стола для работ с водоструйными насосами, холодильниками и пр. и канализационный сл в. На полке второго стола установлен мраморный щиток с предохранителями и клеммами для пользования электронагревательными приборами.

Рис. 6. Лабораторный стол.

Кроме этого, два лабораторных стола соединяются вместе по ширине, на передней стенке (на отдельной дубовой подставке) установлены раковина и три водопроводных крана, один из них на высоте 55 см от поверхности раковины.

Наверху лабораторной полки над раковиной прикреплена круглая подставка для бутыли с дистиллированной водой. К расположенным таким образом четырем отдельным лаборатор-

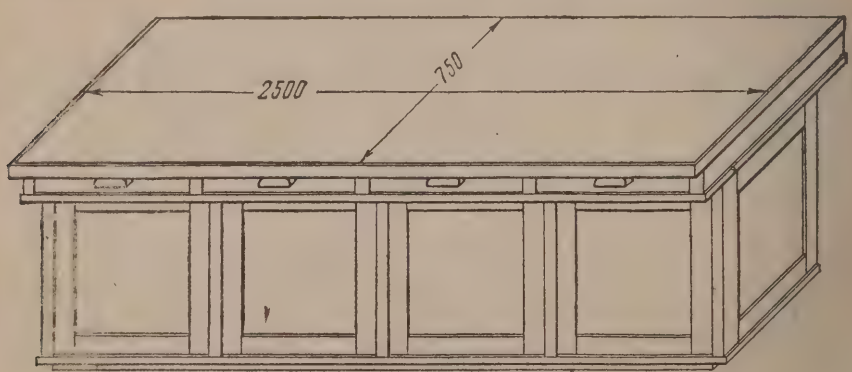


Рис. 7. Лабораторный стол.

ным столам, представляющим как бы два больших стола, помимо воды и канализации, подведен газ, всего 8 кранов.

Лабораторный стол второго типа (рис. 7) несколько проще, но не менее удобен.

Размеры стола: длина 2 500 мм, ширина 750 мм и высота 900 мм. Наиболее характерными особенностями этого стола являются следующие: ширина нижней его части составляет только 450 мм, верхняя часть стола шире нижней спереди на 150 мм и сзади на 50 мм. При соединении двух столов по ширине между нижними их частями образуется разрыв в 300 мм, что очень удобно для монтажных работ (подводка газа, воды, канализации и электроэнергии), так как все необходимые трубы и провода укладываются между ними.

На каждом столе имеется два водопроводных крана на высоте 50 см от крышки стола, слив и мраморный распределительный щиток на специальной железной подставке. Все обвязки сделаны из цельного дуба, ящики и крышка стола — сосновые, дверки и боковые стенки — из тройной фанеры и офанерованные дубом. Столы мореные, покрыты лаком. Крышка стола покрыта однотонным коричневым линолеумом.

В случае отсутствия линолеума крышки лабораторных столов можно покрыть особой огнеупорной и кислотоупорной черной краской. Для этого свежевыструганную, ничем не пропитанную и не шпаклеванную крышку покрывают сначала следующим раствором:

I

Воды	2500 мл
Анилина хлористоводородного	400 г
Нашатыря	100 г

Горячий раствор наносят обыкновенной кистью. После того как раствор впитается и дерево просохнет, его снова покрывают следующим горячим раствором:

II

Воды	2500 мл
Медного купороса	400 г
Бертолетовой соли	200 г

Раствору опять дают впитаться, а дереву просохнуть, после чего дерево снова покрывают первым раствором и так по 4 раза каждым раствором, давая каждый раз хорошо просохнуть.

По окончании окраски крышка становится темнозеленой, местами имеются мелкие кристаллики невпитавшихся веществ. Крышку очищают стеклянной бумагой и несколько раз покрывают олифой; после этого она принимает черный цв т. Краска очень прочна, не пачкает и не смывается ни водой, ни спиртом, ни эфиром и мало страдает от крепких кислот и щелочей.

Для содержания столов в чистоте полезно один раз в 2—3 месяца крышки столов, покрытых вышеуказанной краской, натирать следующей смесью:

Воска	100 частей
Церезина (желтого)	200 »
Скипидара	90 »
Бензина	800 »

Смесь наносят на стол тонким слоем кистью или тряпкой и затем протирают твердой щеткой, употребляемой для натирки полов. Столы, покрытые линолеумом, также полезно протирать этой смесью.

В случае отсутствия дуба столы могут быть сделаны из другого имеющегося в наличности выдержанного материала.

Необходимо сказать несколько слов и о других столах, требующих специфического устройства; сюда относятся столы для отгона, для электронагревательных приборов (муфельных и тигельных печей) и для аналитических весов.

Крышки столов, предназначенных для отгона и установки электронагревательных приборов (не касаясь их размера), должны быть сделаны в виде коробки высотой 5 см и выложены метлахскими плитками на жирном бетоне. При отсутствии метлахских плиток последние могут быть заменены обычными печными изразцами. Такого же устройства столы желательно иметь в случае большого количества определений, связанных с употреблением огнеопасных реактивов (определение жира и др.).

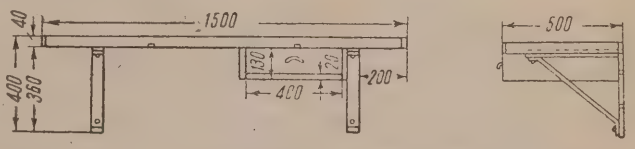


Рис. 8. Кронштейн для аналитических весов.

В столах для аналитических весов должны иметься ящики для хранения разновеса, кисточки, бюкс, ложечек, совков, тряпочек для протирки и тому подобных мелких принадлежностей. Такой стол желательно устанавливать на капитальной стене или на железных кронштейнах (предпочтительнее на рельсах или двутавровых балках, заделанных в стену). Такое устройство стола для аналитических весов диктуется необходимостью наибольшего устранения всевозможных сотрясений (рис. 8).

Крышку (столешницу) для этих столов желательно делать из дерева твердых пород (дуб), причем доски обязательно должны быть связаны в шпунт и с внешней стороны скреплены медными или железными полосками на шурупах, или выкладывать метлахскими плитками. При отсутствии метлахских плиток можно их заменить толстым матовым стеклом.

В зданиях, не имеющих кирпичных стен, для укрепления стола для аналитических весов на кронштейнах, можно рекомендовать стол, изображенный на рис. 9, где указаны и размеры стола. Столешница такого стола представляет собой коробку, дно которой сделано из досок, связанных в шпунт и скрепленных сверху железными полосами на шурупах. Боковые

стенки коробки тщательно связываются в углах. Коробку заливают жирным бетоном и выкладывают метлахскими плитками или белыми печными изразцами. Можно покрыть стол также матовым зеркальным стеклом. Столешница выступает над нижней частью стола. Под ножки стола подкладывают куски листовой резины размером 110×110 мм и толщиной 2 мм.

2) Моечные раковины и столы

Мойка химической посуды производится в отдельной, специально оборудованной для этого комнате. При этом непосредственная мойка посуды производится в большой раковине, снабженной 2 водопроводными кранами. Для того чтобы под водопроводный кран устанавливалась посуда (мерные цилиндры, бутылки и пр.), раковина должна быть глубиной не менее 40—45 см, шириной 70—75 см и длиной 120—150 см и выложена внутри метлахскими плитками на жирном бетоне или рольным свинцом. Высота верхнего края раковины от пола — 90 см.

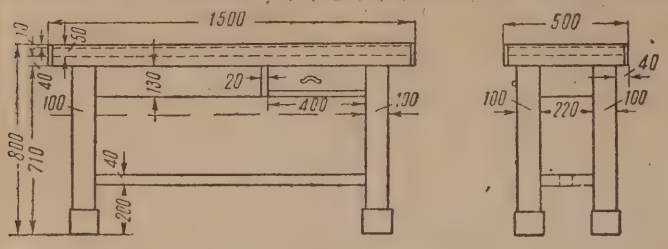


Рис. 9. Стол для аналитических весов.

Моечную раковину удобно заменить специальным моечным столом; размеры его видны на рис. 10. В центре столешницы такого стола сделан прямоугольный вырез размером 450×800 мм, в который вставляется ящик из рольного свинца с загнутыми краями, которыми он при помощи шурупов прикрепляется к столешнице. Глубина свинцового ящика—200 мм. Ящик снабжается двумя свинцовыми трубами: внизу в центре ящика — спускной трубой с сифоном, служащей для спуска воды из ящика, и другой трубой, установленной на задней стенке ящика, — перепускной, снабженной также сифоном и служащей для удаления из ящика избыточной воды. Обе трубы соединяются при помощи тройника. Как и обычные чугунные сифоны, указанные свинцовые сифоны должны иметь отверстия в верхнем и нижнем колене для прочистки труб. Отверстия должны закрываться пробками. На дне ящика помещается деревянная решетка из планок сечением 25×25 мм для предохранения посуды от ударов о дно ящика. Такой же решеткой должна быть снабжена и описанная выше раковина.

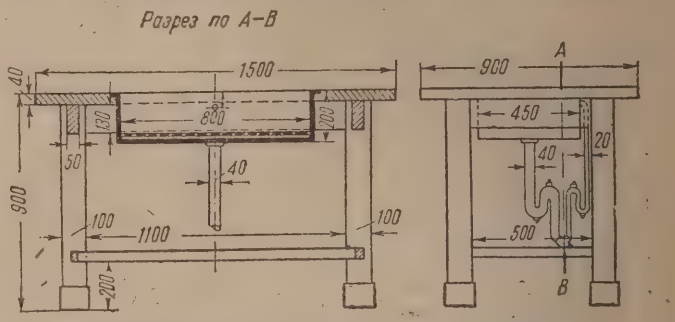


Рис. 10. Стол для мытья химической посуды.

3) Вытяжные шкафы

Вытяжной шкаф для общих аналитических лабораторий имеет длину 3 м, ширину 75 см, высоту 90 см и состоит из двух частей: нижней, представляющей собой шкаф из трех отделений с расположенными в два ряда выдвижными ящиками, и верхней — собственно вытяжного шкафа.

Все обвязки шкафа должны быть из цельного дуба, ящики и крышка нижнего шкафа — из сосны, офанерованной дубом, дверки и боковые стенки — из тройной фанеры, также офанерованной дубом. Шкаф покрывают прозрачным светлым лаком. Верхняя крышка собственно вытяжного шкафа должна быть сделана из сосновых досок толщиной в чистоте 1,5 см (теса) и внутри шкафа обита фанерой для устранения возможных щелей. Дно вытяжного шкафа выкладывают метлахскими плитками. Внутри вытяжной шкаф покрывают масляной краской; он имеет 2 водопроводных крана, 2 слива и 4 двухрожковых газовых крана.

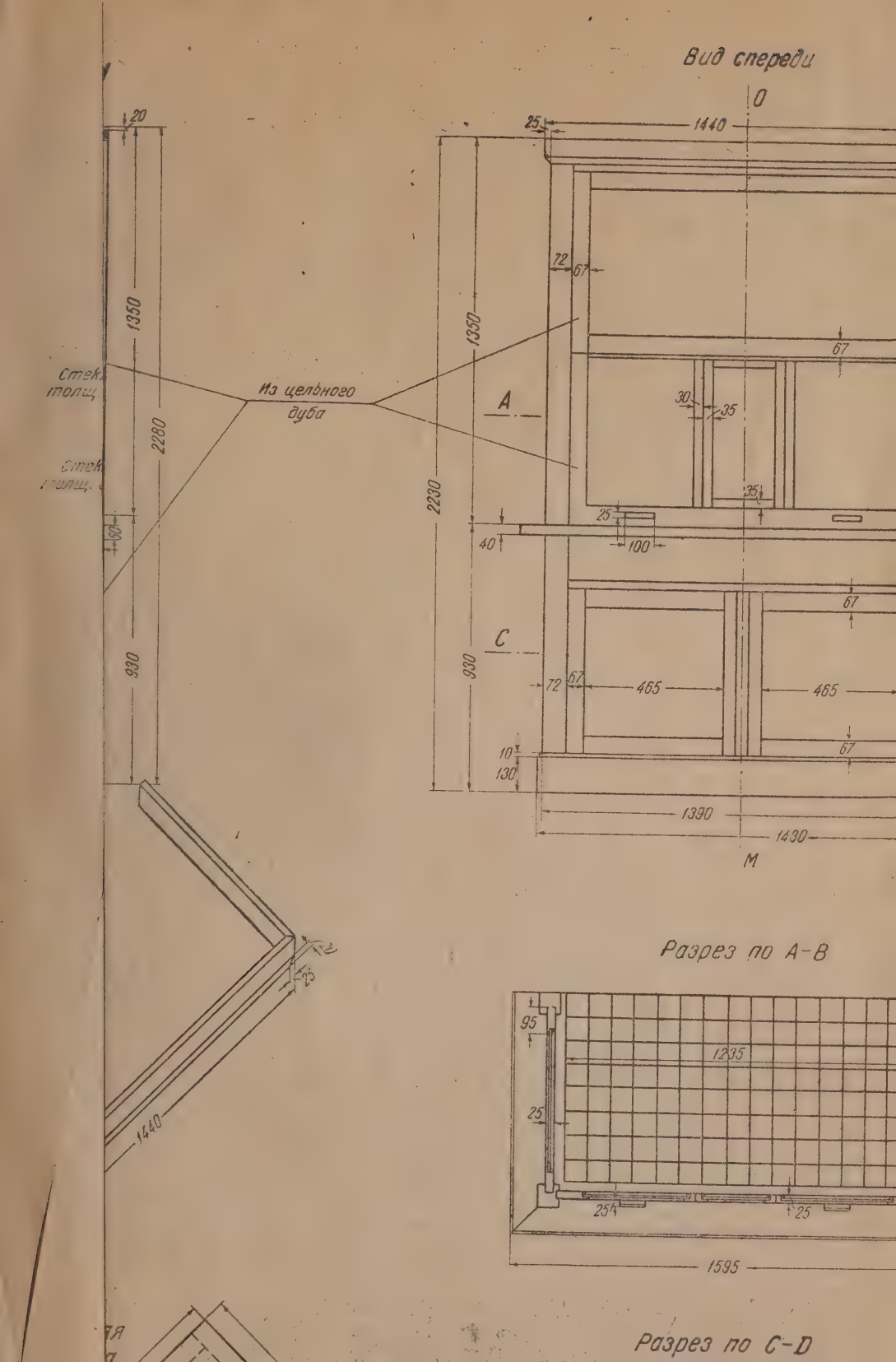
Вся передняя стенка вытяжного шкафа застеклена и имеет 3 двухстворчатых дверки, открывающиеся наружу.

Для освещения внутри вытяжного шкафа имеются 2 электрические лампочки в полугерметической арматуре. Для пользования электронагревательными приборами на стене рядом имеется мраморный распределительный щиток с предохранителями и с 4 парами клемм для вилок.

Вытяжная труба, соединяющая шкаф с общей системой вытяжной вентиляции, сделана из оцинкованного железа и только снаружи покрыта масляной краской. Общий вид и рабочие чертежи шкафа представлены на рис. 11 и 11а.

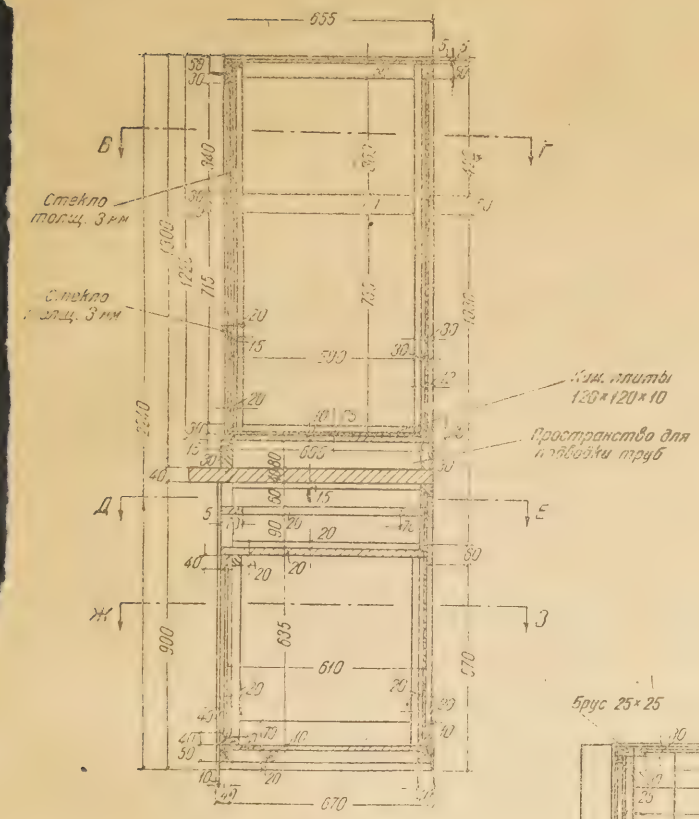
Вид и размеры вытяжного шкафа, предназначенного для небольших лабораторий и кабинетов специалистов, приведены на рис. 12, 12а и 13. Особенностями этого шкафа являются передняя дверка и застекление боковых стенок.

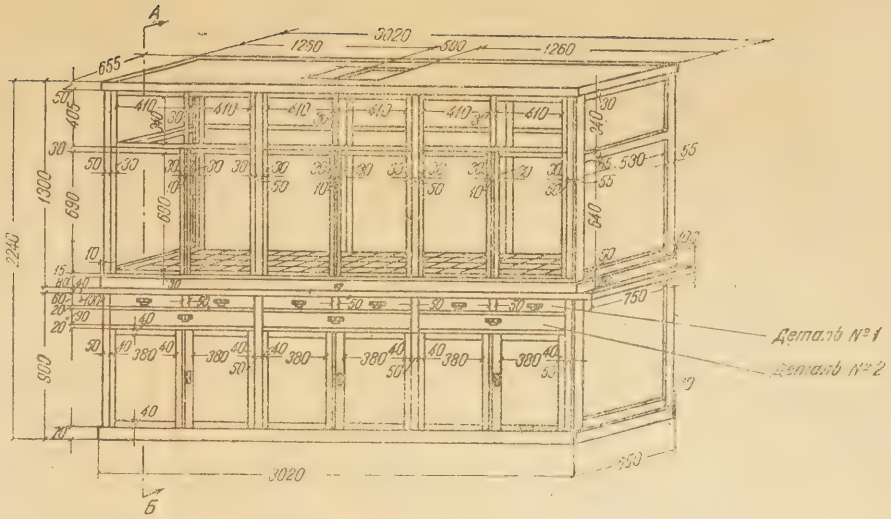
У этого шкафа передняя дверка поднимается кверху и удерживается в нужном положении при помощи деревянных шпилек, имеющихся по обе стороны обвязочных брусьев.



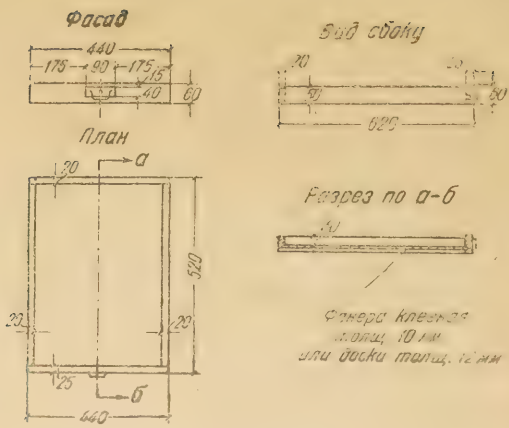
Вид спереди
0
1440
25
20
1350
2280
930
Стек. толщ.
Из цельного дуба
A
C
2230
72
67
30
35
40
100
465
10
130
1390
1430
M
Разрез по A-B
95
1235
1595
Разрез по C-D

Разрез по А-Б

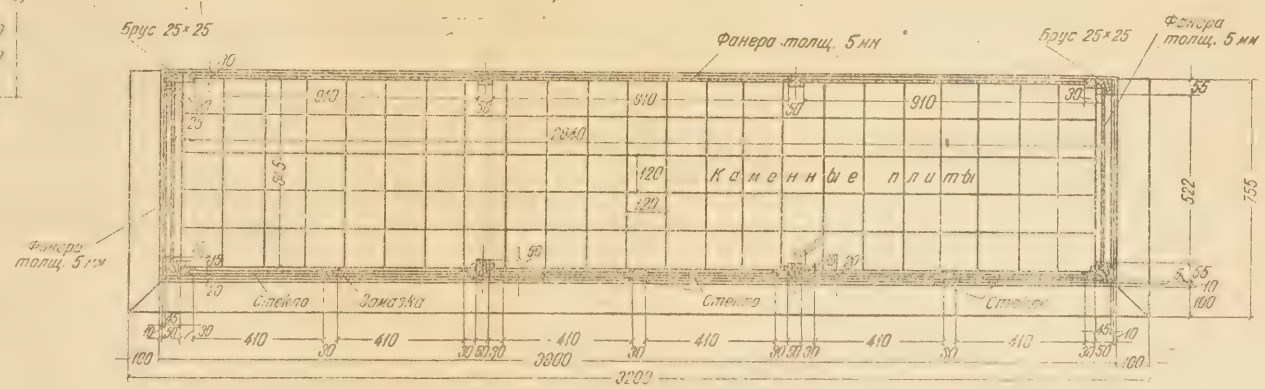




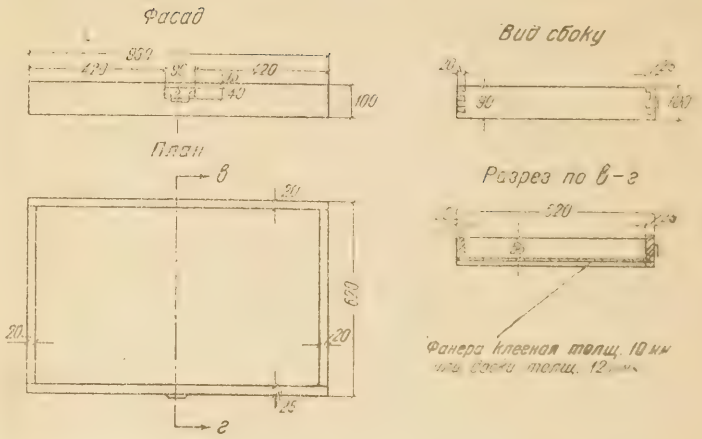
Ящик
Деталь №1



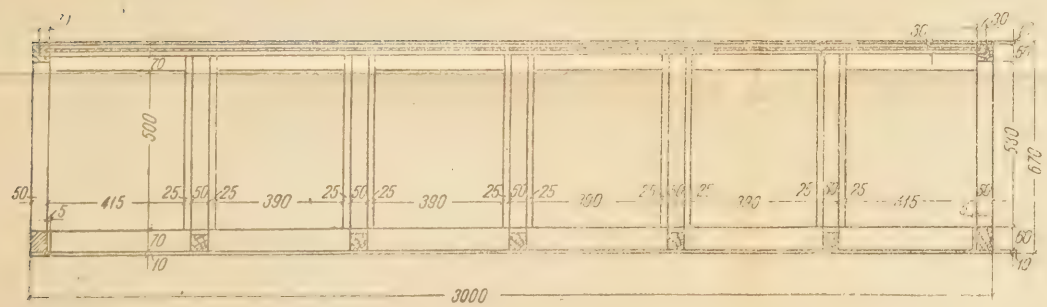
Разрез по В-Г



Ящик
Деталь №2



Разрез по Д-Е



Ящики вынуты

Разрез по Ж-З

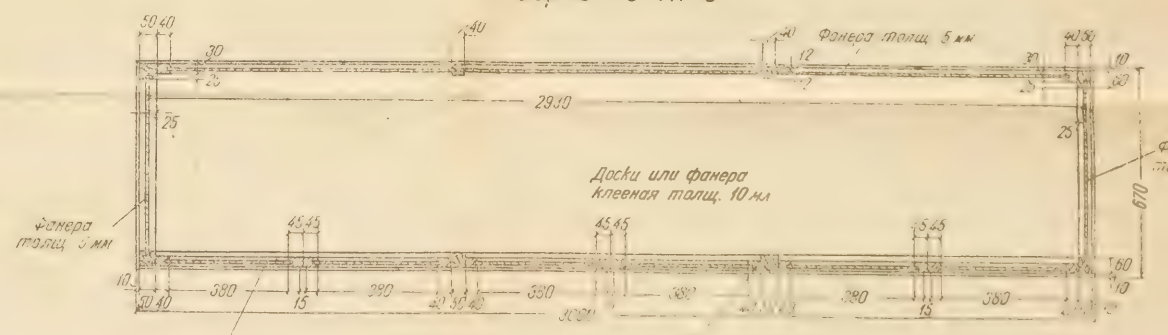


Рис. 11а. Рабочие чертежи вытяжного шкафа

Разрез по О-М

Вид спереди

Вид сбоку

Из цельного дуба

Карниз

Разрез по А-В

Дверца левая
из цельного дуба

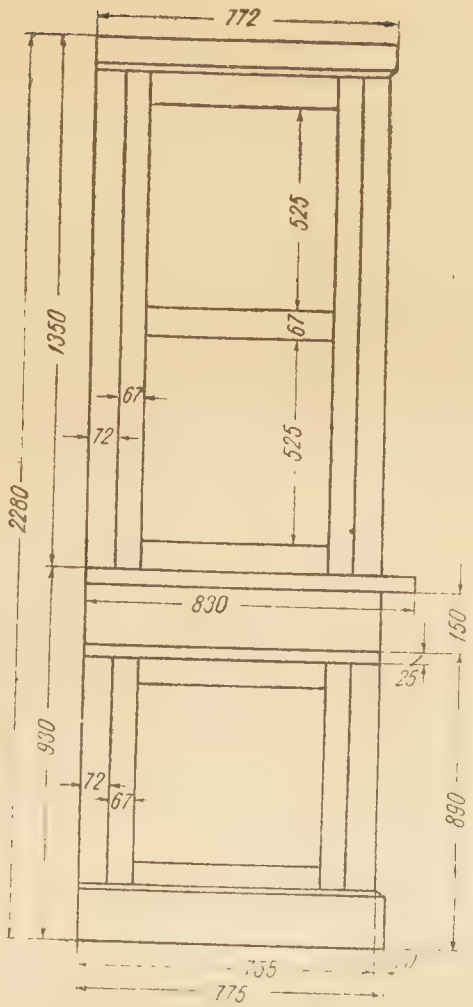
Верхняя крышка

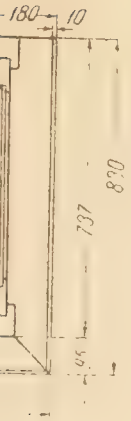
Разрез по С-D

Дверца правая
из цельного дуба

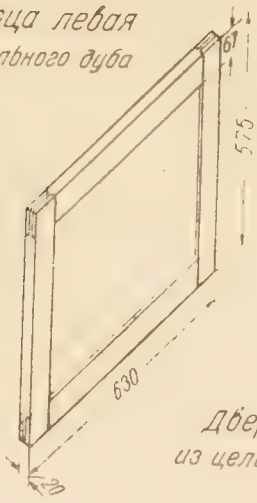
Рис. 12а. Рабочие чертежи вытяжного шкафа

Вид сбоку





Дверца левая
из цельного дуба



Дверца правая
из цельного дуба

В этой основной дверке сделана другая маленькая дверка, открывающаяся наружу, что очень удобно для осмотра, так как не надо поднимать кверху всю основную дверку (например, при снятии с водяной бани чашек, закрытии газового крана и пр.).

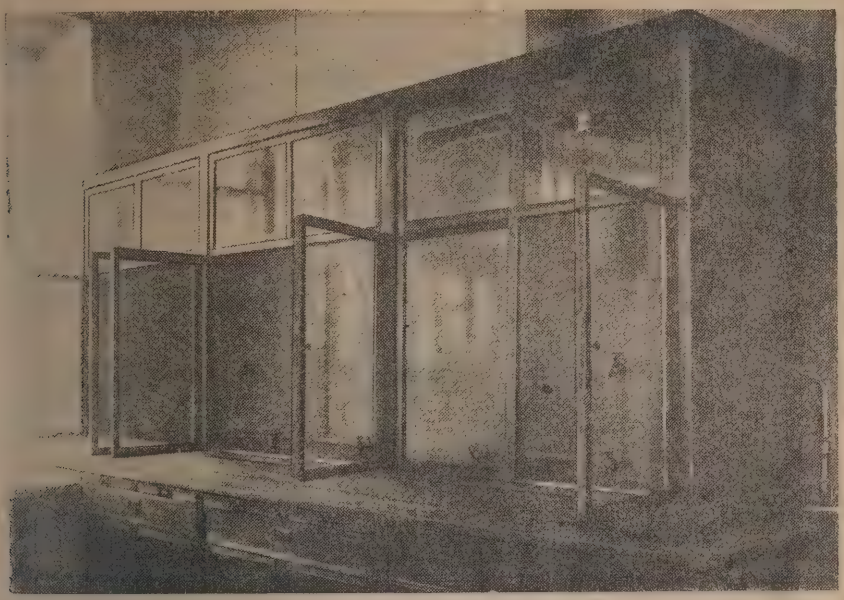


Рис. 11. Вытяжной шкаф.

Задняя стенка собственно вытяжного шкафа, как и верхняя крышка, сделана из фанеры. С основной вытяжной вентиляцией шкаф соединен трубой из оцинкованного железа.

Дно вытяжного шкафа выстлано металлическими плитками. Внутри шкафа находятся водопроводный кран, слив и 2 двурожковых газовых крана.

Необходимо обратить особое внимание на то, чтобы вся мебель для лаборатории, в особенности вытяжные шкафы, была изготовлена из выдержанного материала, так как мебель, изготовленную из сырого, невыдержанного материала, в условиях лаборатории сильно покоробит, она даст трещины, а это существенно скажется на процессах работы. Устранить эти недостатки очень трудно.

Вентиляция и хорошо действующие вытяжные шкафы являются самым больным местом при оборудовании лаборатории.

При установке вытяжного шкафа необходимо иметь в виду, чтобы помещение, где устанавливается вытяжной шкаф, было обеспечено достаточным поступлением свежего воздуха. Для этого лучше, если отверстие канала приточной вентиляции находится против вытяжного шкафа. При таком расположении обеспечиваются и лучшее проветривание помещения и равномерное действие тяги.

Для создания правильного движения воздуха внутри вытяжного шкафа вытяжное отверстие делают посредине крыши шкафа.

Рис. 12. Вытяжной шкаф.

Необходимо избегать устройства вытяжного отверстия с боку вытяжного шкафа и в особенности ниже его крыши, так как при этом над вытяжным отверстием создается «вредное пространство», где скорость движения воздуха будет гораздо меньше по сравнению с остальным шкафом, вследствие чего попавшие туда вещества долгое время не будут удалены.

Хорошая работа вытяжного шкафа обеспечивается соединением его с вытяжным каналом,

имеющим возможно меньшее количество поворотов (в особенности под прямым углом), сужений, различных препятствий и шероховатых поверхностей.

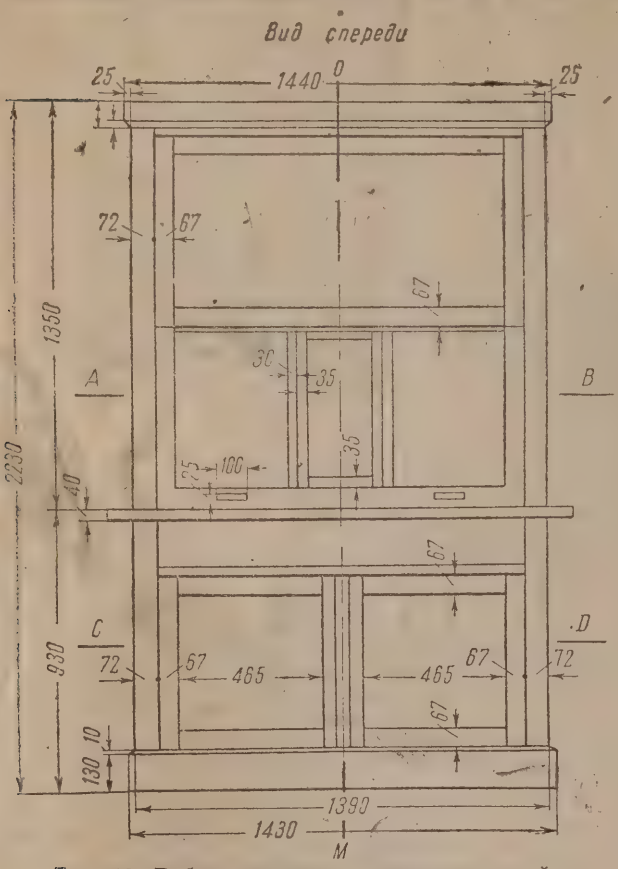
Скорость движения воздуха внутри вытяжного шкафа зависит от соответствующей скорости движения воздуха в вытяжном канале.

Создание тяги в вытяжных каналах возможно двумя способами: подогреванием поступающего в них воздуха или действием электрического вентилятора.

Гораздо надежнее работает тяга, действующая при помощи электрических вентиляторов: кроме того, она имеет еще ряд других преимуществ.

Вентилятор устанавливается на чердаке, пусковые же установки от электромотора могут быть смонтированы в рабочем помещении лаборатории. Лучший тип вентилятора — система «Сирокко».

Расчеты устройства вытяжной вентиляции производят соответствующие специалисты. Однако мы считаем полезным дать по этому вопросу несколько замечаний общего порядка.



Фиг. 13. Рабочие чертежи вытяжного шкафа.

Прежде всего необходимо в каждой лаборатории иметь приточно-вытяжную вентиляцию. В небольших одноэтажных лабораториях вытяжная вентиляция может быть осуществлена одним вентилятором соответствующего размера, установленным в чердачном помещении. Вентилятор с одной стороны соединяется с вытяжной трубой, выведенной наружу через крышу, а с другой — путем каналов со всеми вытяжными шкафами. Вентилятор приводится в действие электромотором соответствующей мощности.

В многоэтажных лабораториях по экономическим соображениям целесообразнее устанавливать не один общий вентилятор на все здание, а по отдельному вентилятору для вытяжных шкафов и каналов каждого этажа. При такой системе исключена возможность попадания паров и газов из одного этажа в другой, значительно уменьшается мощность вентиляторов, а следовательно, достигается экономия электроэнергии.

При установке вентиляторов и электромоторов должно быть полностью исключено сотрясение стен и межэтажных перекрытий здания. Исходя из этих соображений, лучше всего устанавливать их в небольшой надстройке над лестничной клеткой, безопасной в пожарном отношении. Кроме действующих вентиляторов, желательно иметь один запасной — на случай ремонта. Запасной вентилятор должен быть установлен таким образом, чтобы его легко можно было включить вместо любого выключенного на ремонт. Мощность запасного вентилятора должна быть равна наибольшей из всех установленных и действующих вентиляторов.

Включение электромоторов от вентиляторов должно производиться самостоятельно в каждом этаже от этажного распределительного щита или лучше от специального смонтированного для этой цели щита.

Общая вентиляция помещений, в которых не имеется вытяжных шкафов, должна осуществляться через специальные вентиляционные каналы в стенах, которые должны быть предусмотрены проектом и выполнены при кладке стен.

Относительно норм обмена воздуха в лабораторных помещениях в настоящее время не существует каких-либо утвержденных стандартов, и различные авторы и строительные организации предлагают весьма разноречивые нормы.

Наиболее удовлетворительными нормами обмена воздуха являются нормы, предлагаемые проф. Л. М. Иольсоном: лабораторные помещения и моечные — восьмикратный обмен, кислотные — двенадцатикратный, разборочная, размольная, склады, карбюраторная — пятикратный, прочие помещения — трехкратный.

При расчетах тяги в вытяжных шкафах необходимо принимать скорость воздуха в дверках шкафов не ниже 0,5 м/сек и скорость воздуха в сечении шкафов не ниже 0,15 м/сек.

3. Оборудование специальных лабораторных комнат

1) Кислотная

Кислотная предназначается для проведения работ, связанных с употреблением кислот и аммиака, наличие паров которых мешает другим определениям в аналитических залах. Кислотная комната должна соединяться непосредственно с аналитическим залом, причем между дверями аналитического зала и кислотной должен быть небольшой коридор для большей изоляции выделяемых в кислотной паров кислот и аммиака.

Кислотная оборудуется двумя большими вытяжными шкафами, расположенными друг против друга, между которыми устанавливается лабораторный стол.

В каждом вытяжном шкафу должно быть 3—4 двойных газовых крана. Газовые краны желательно установить не в самом вытяжном шкафу, а вне его, перед дверками, так как краны, установленные в шкафу, очень быстро портятся от действия паров кислот. Электрическое освещение также лучше установить вне шкафа во избежание быстрой порчи проводов; при установке внутри шкафа вся арматура должна быть герметической, а проводка выполнена в трубах. Щитки с клеммами или штепсельные розетки для пользования в шкафу электронагревательными приборами устанавливаются на стене около шкафа.

2) Термостатная

Выделение одной комнаты для термостатов, сушильных шкафов на различные температуры в больших лабораториях крайне желательно. В этой же комнате устанавливают и муфельные печи.

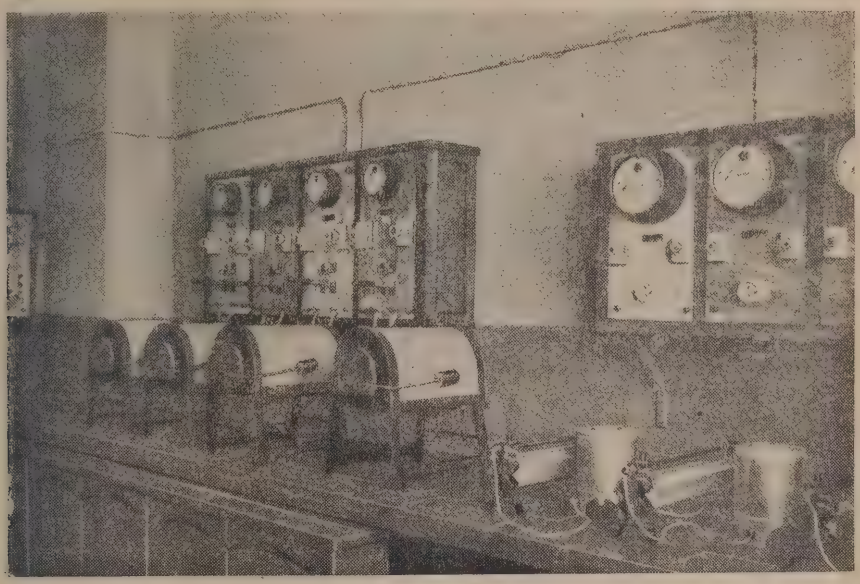


Рис. 14. Установка муфельных и тигельных печей.

Сушильные шкафы укрепляют на стене; около каждого шкафа устанавливается штепсельная розетка.

Муфельные печи устанавливают на столе вдоль стены; на стене укрепляют распределительные мраморные доски, а к передней части стола — регулирующие реостаты (рис. 14).

Стол должен быть выложен метлахскими плитками.

3) Азотная

В агрохимических лабораториях, в которых производится большое количество определений азота по Кьельдалю, а также фосфорной кислоты, требующих сжигания вещества крепкими кислотами, удобнее всего устраивать для этой цели специальные установки, позволяющие производить одновременно большое количество сжиганий. Одна из таких установок на 42 места показана на рис. 15. Установка двухъярусная, по 21 месту в каждом. Горлы колб Кьельдаля вставляются в круглые отверстия (диаметром несколько большим диаметра колб), сделанные в свинцовых коробах, имеющих в разрезе форму равностороннего треугольника; короба прикрепляют к стене железными скобами такой же формы. Один конец короба наглухо заделан свинцовой пластинкой, а другой — входит в вытяжной канал. Над всей уста-

новкой имеется железный зонт, соединенный посредством трубы с вытяжным каналом. Главное назначение зонта — удаление горячего воздуха, а также паров кислоты, которые могут попадать в комнату при снимании колб для добавления кислоты.

Рис. 15. Установка для сжигания по Кьельдалю.

Кирпичная стена, вдоль которой расположена установка, не требует никаких дополнительных работ; деревянная же стена или перегородка должна быть обязательно выложена метлахскими плитками на толстом слое бетона. Пол в азотной комнате лучше всего делать из метлахских плиток или покрывать линолеумом.

Каждая газовая линия, на которой установлены горелки, должна иметь отдельный вентиль. В этой комнате должен находиться стол, покрытый метлахскими плитками.

Целесообразно из экономических соображений для вытяжного канала установить отдельный вентилятор соответствующей мощности, чтобы не включать в работу всю систему вытяжной вентиляции, когда она не требуется для работ других лабораторий.

Аппаратуру для отгона можно установить в этой же комнате, а лучше за стеклянной перегородкой.

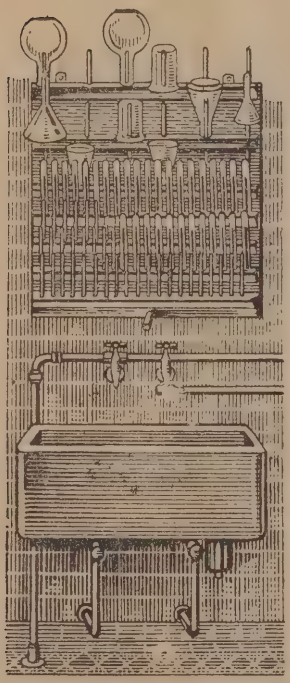


Рис. 16. Общий вид раковины для мытья химической посуды.

4) Мойка

Для мойки химической посуды обязательно должна быть отведена отдельная комната площадью не менее 10 м². Стены комнаты покрывают масляной краской светлого тона, пол выкладывают метлахскими плитками. Описание водопроводной раковины или специального моечного стола дано на стр. 164. Общий вид раковины для мойки посуды изображен на рис. 16. Кроме доски с колышками для сушки посуды, укрепленной на стене над раковиной, необходимо иметь для сушки больших количеств химической посуды

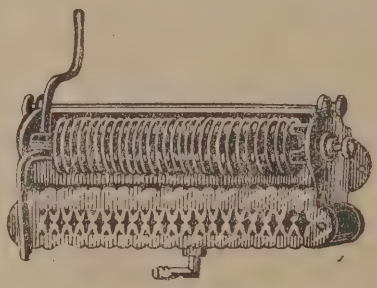


Рис 17. Газовый водонагреватель Флетчера.

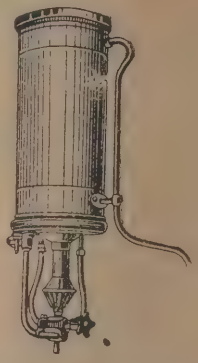


Рис. 18. Газовый водонагреватель Юнкерса.

специальные этажерки, имеющие вместо полок деревянные решетки с квадратными ячейками разных размеров, от 5×5 до 11×11 см.

Мойка обязательно должна быть оборудована для получения горячей воды газовыми водонагревателями системы Флетчера (рис. 17) или Юнкерса (рис. 18) или электрическими.

5) Размольная

Для размольной должно быть отведено отдельное помещение, так как размол растения нельзя совмещать ни с какой другой работой.

Размольная должна быть оборудована специальным ножом для резки растений, большим электрическим термостатом для предварительной сушки растений перед размолом, мельницами «Эксцельсиор» и терками Дрефса (рис. 19). Мельницы и терки устанавливают на отдельном столе, приводят в действие через трансмиссию электромотором. Кронштейны для

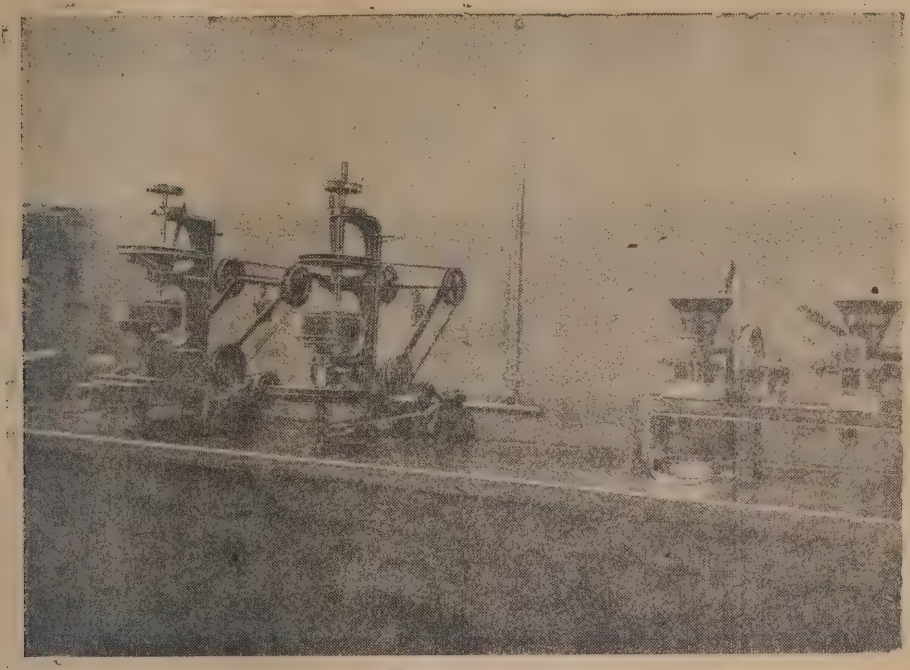


Рис. 19. Общий вид размольной установки.

трансмиссии укрепляют на нижней стороне крышки стола; электромотор устанавливается также под столом, благодаря этому и трансмиссия и мотор защищены от пыли. Щиток с предохранителями и рубильником для пуска электромотора устанавливают на стене. Мельницы и терки обязательно должны быть оборудованы холостым ходом.

Над столом с мельницами устанавливается зонт (на рисунке не показан), соединенный с вытяжной вентиляцией для удаления мельчайших частей растительной пыли, неизбежно получающейся при работе терок Дрефса.

Помещение размольной должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией.

6) Склад химической посуды

Хранить запасы химической посуды следует отдельно от других материалов (реактивов, оборудования и пр.) в специально выделенном для этой цели помещении. Склад должен быть оборудован отеллажами, глубиной 50—60 см, разделенными поперечными перегородками через каждые 60—70 см на отдельные гнезда. Каждое такое гнездо спереди обивают фанерой с полукруглым вырезом (рис. 20). В каждом гнезде хранится посуда определенного наименования и размера. К передней фанерной стенке прикрепляется этикетка с наименованием посуды и ее размера или емкости.

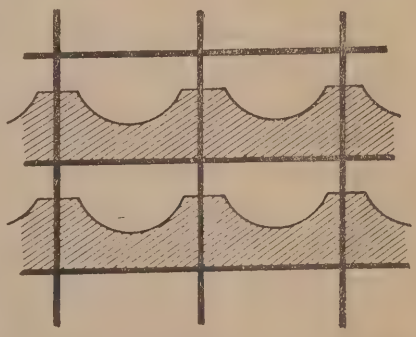


Рис. 20. Стеллажи для хранения химической посуды.

II. АГРОХИМИЧЕСКИЕ ЛАБОРАТОРИИ МТС

Для организации агрохимической лаборатории МТС желательно выделить или построить отдельное здание. Размеры здания зависят от объема и программы работ и от числа постоянно работающих сотрудников с учетом и временных. Во всем процессе проектирования лаборатории должен принимать участие агрохимик.

Все указания, приведенные в первой части этой статьи, целиком приложимы и к оборудованию агрохимической лаборатории МТС и должны быть учтены при ее организации.

Здесь необходимо остановиться лишь на некоторых дополнительных указаниях.

1. Вытяжная вентиляция.

Прежде всего при небольшом объеме здания нет необходимости устраивать сложную приточно-вытяжную вентиляцию; хорошее действие вытяжного шкафа может быть достигнуто при помощи подогретого воздуха, без установки вентилятора и электромотора.

Так как устройство хорошо действующей тяги, работающей при помощи подогретого воздуха, требует специальных расчетов, то здесь мы приведем главнейшие из них.

Тяга в канале, основанная на подогревании, зависит от разности плотностей нагретого и холодного воздуха.

При одинаковой температуре наружного воздуха и воздуха в канале никакого движения его в канале наблюдаться не будет. При нагревании же воздух расширяется, и вес воздуха, заключающегося в канале, будет меньше, вследствие чего равновесие будет нарушено, и воздух из канала, а следовательно, и из вытяжного шкафа будет подниматься кверху.

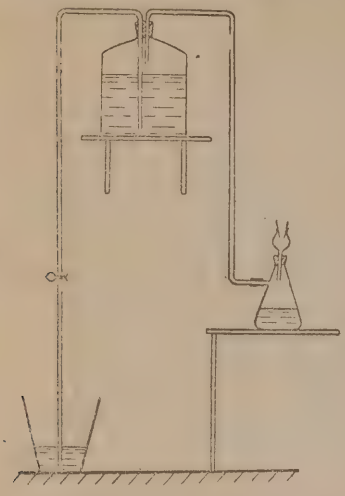


Рис. 21. Прибор для получения вакуума.

При устройстве вытяжных каналов для тяги, действующей подогретым воздухом, необходимо соблюдать следующие требования:

1) канал должен быть достаточно длинный,
2) не иметь поворотов и сужений,
3) иметь достаточное сечение (не менее 25×25 см).
4) быть в сечении по возможности близким к круглому.
5) иметь гладкие стенки.

Выходное отверстие канала необходимо оградить от влияния ветра, поэтому оно должно оканчиваться дефлектором.

Количество металлических частей внутри вытяжного шкафа должно быть доведено до минимума. Во избежание действия на них едких паров их следует покрыть асфальтовым лаком или смазать толстым слоем вазелина.

2. Водопровод и канализация

Лаборатория должна быть обязательно оборудована водопроводом и канализацией. Если вблизи не имеется водопровода, на чердаке устанавливают бак, емкостью не менее 300 ведер воды, подаваемой из колодца каким-либо механизированным способом, откуда она распределяется по лаборатории.

Специальных требований к монтажу водопровода и канализации при оборудовании лаборатории не предъявляется.

Раковины желательно иметь фаянсовые или чугунные, покрытые внутри эмалью.

В случае небольшого давления в водопроводе, недостаточного для работ, можно прибегнуть к помощи простого прибора, изображенного на рис. 21.

3. Снабжение лаборатории дестиллированной водой

Для получения дестиллированной воды в лаборатории должен быть установлен перегонный куб, причем мы в данном случае предусматриваем установку перегонного куба и моечной в одной комнате, чтобы использовать теплую воду холодильника для мытья посуды.

В лаборатории вполне достаточно установить перегонный куб производительностью 20 л дестиллированной воды в 1 час. При этом лучше устанавливать перегонный куб типа «Титан», чем вмазной; он экономичнее, гораздо удобнее в эксплоатации и при ремонте. В качестве топлива нужно потреблять сухие дрова длиной не более 30 см, избегать употребления каменного угля, так как вследствие более высокой температуры, развиваемой при его горении, дымоходная коробка быстро прогорает.

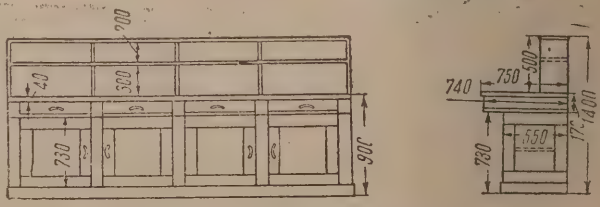


Рис. 22. Лабораторный стол.

4. Лабораторные столы

Агрохимическая лаборатория МТС может быть оборудована лабораторными столами любого типа, в том числе, конечно, и столами, изображенными на рис. 6—8. Удобен для аналитических работ и прост в изготовлении лабораторный стол, изображенный на рис. 22.

Стол состоит из верхней части, нижней части и полок. Верхняя часть стола шире нижней. Нижняя часть состоит из 4 шкафиков, в каждом имеется передвижная полка. Край-

ние шкафики имеют наружные стенки и дверки фанерные с деревянной обвязкой; средние шкафики имеют боковые стенки деревянные, а задние стенки и дверки — фанерные с деревянной обвязкой. Дверки шкафиков снабжаются внутренними замками и ручками-раковинами. В выступающей верхней части стола устраивают во всю его ширину четыре выдвижных ящика.

Столешница над ящиками устраивается из досок, связанных в шпунт и снабженных кругом деревянной обвязкой. Нижняя поверхность столешницы должна быть скреплена железными полосами на шурупах. Сверху столешница покрывается однотонным линолеумом. Полки опираются на 5 сплошных деревянных подпорок, расположенных на одинаковом расстоянии друг от друга. Наиболее важные размеры указаны на рисунке.

5. Вытяжной шкаф

Наиболее удобным для агрохимических лабораторий МТС является стандартизированный вытяжной шкаф с шатровой крышкой (рис. 23). Вытяжной шкаф состоит из двух основных частей: стола и собственно вытяжного шкафа, свободно стоящего на столе. Стол состоит из нижней части и столешницы. Ножки стола скреплены двумя поперечными и одной продольной перевязками сечением 40×40 мм. Под столешницей в нижней части стола устраивают во всю ширину два выдвижных ящика, снабженных ручками-раковинами.

Столешница представляет собой коробку, основание которой изготовляется из досок, связанных в шпунт и скрепленных сверху железными полосами на шпунтах. Боковые стенки коробки изготовляют из досок, тщательно связанных в углах. Коробка заливается жирным бетоном и выкладывается сверху метлахскими плитками или белыми печными изразцами.

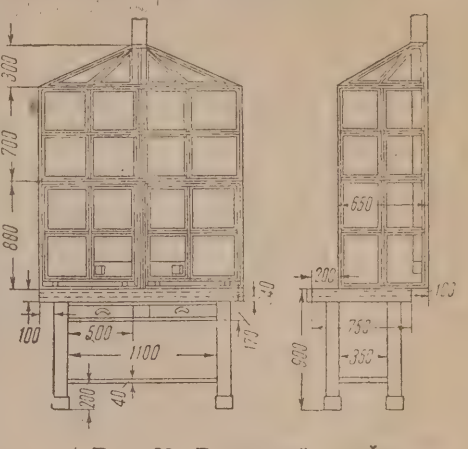


Рис. 23. Вытяжной шкаф.

Собственно вытяжной шкаф состоит из каркаса, передних рам, боковых рам и шатровой крыши. Задней стенки шкаф не имеет. При установке шкафа на место боковые стенки и крыша притягиваются к стене при помощи железных пластинок, острым концом закрепленных в стене, а плоским концом привинченных к шкафу. Между стеной и вытяжным шкафом должны быть положены полоски резины, привинченные к рамам шкафа. Передних рам две — верхняя и нижняя. Верхняя рама в 8 переплетов неподвижна. В нижней раме устроена подъемная дверка в 8 переплетов, поднимающаяся вверх и закрепляющаяся на любой высоте при помощи деревянных поворотных крючков (собачек). Дверка снабжается внизу двумя ручками-раковинами. К нижнему краю дверки привинчены 4 куска резины размером 20×30 мм, чтобы при закрытом положении дверки под ней оставалась щель для вентиляции, а также для предохранения двери от сильного удара в случае, если она сорвется с крючков. Боковых рам с каждой стороны две — верхняя и нижняя; обе неподвижные, в 4 переплета каждая. Шатровая крыша состоит из передней рамы в 4 переплета и двух боковых рам в 2 переплета каждая. Крыша имеет в центре у стены отверстие, в котором наглухо закреплена свинцовая, освинцованная, асбестовая или, в самом крайнем случае, железная, покрытая кислотоупорным лаком труба. Труба опускается вниз в середине шкафа по задней стенке до высоты 100 мм от уровня столешницы, где она разветвляется в обе стороны в форме перевернутой буквы Т. В трубе, в обоих концах разветвления, в середине, на высоте 750 мм от уровня столешницы и на высоте 1 500 мм от уровня столешницы прорезаны вытяжные отверстия сечением 80×80 мм, удобно задвигающиеся задвижками. Стекла вставляют в рамы снаружи на замазке и закрепляют планками так, чтобы они совершенно не пропускали газов.

Основные размеры шкафа указаны на рисунке.

6. Оборудование специальных комнат

В отношении специальных комнат, если они оборудуются, также приложимы все указания, изложенные в первой части.

Здесь мы остановимся несколько подробнее на оборудовании помещения для установки бензино-газового аппарата.

В целях противопожарной безопасности аппарат обязательно устанавливается в отдельном изолированном и отапливаемом помещении, снабженном хотя бы простейшей вытяжной вентиляцией. В деревянном здании все стены и потолок помещения должны быть обиты железом по войлоку; рамы окон должны обязательно открываться наружу. Помещение должно иметь небольшой тамбур, причем вторые двери с внутренней стороны, обращенной непосредственно в помещение с бензино-газовым аппаратом, также должны быть обиты железом. В тамбуре устанавливается мраморный щиток с предохранителями и рубильниками для включения мотора и подогревателя. Если мотор постоянного тока, то он также должен быть вынесен из помещения с бензино-газовым аппаратом и установлен в тамбуре. Для потолочного

электрического освещения применяется герметическая арматура, причем выключатель устанавливается в тамбуре.

При печном отоплении здания в помещение с бензино-газовым аппаратом должно выходить только зеркало печки, а топка должна производиться из другого помещения или из коридора.

При входе в помещение с бензино-газовым аппаратом должен быть установлен сухой огнетушитель типа «Тайфун».

Правила ухода за бензино-газовым аппаратом, изготовляемым мастерскими 62 дет. дома Ленгороно, изложены на стр. 157—160.

При отсутствии электрического тока и газа (так как газовые аппараты, приводимые в действие грузом, в настоящее время не изготовляются) источниками тепловой энергии для лабораторных работ могут явиться различные горелки. Наиболее подходящими являются следующие горелки:

1) спиртовая Бартеля типа «Оникс» с насадкой для широкого пламени, с бачком для спирта и шлангом в 1,5 м;

2) бензиновая Бартеля типа «Нейкриолит» с насосом, манометром и принадлежностями;

3) бензиновая паяльная с насосом;

4) керосиновая Бартеля типа «Коралл» без манометра.

При наличии в лаборатории каких-либо из перечисленных горелок можно производить все лабораторные работы, включая и сжигание по Къельдалю.

ЛИТЕРАТУРА

Иольсон Л. М., Заводские химические лаборатории, ОНТИ НКТП, М.—Л., 1937.

Строительство и оборудование химических лабораторий. Перевод с английского, Химтеорет, Л., 1937.

Воскресенский П. И., Техника лабораторных работ, 2-е изд., Химтеорет, М., 1938.

Справочник лабораторного оборудования, т. I, Химтеорет, Л., 1936.

Обанов С. Н. и Панфилов В. Н., Руководство для агрохимических лабораторий МТС, 2-е изд., Сельхозгиз, М., 1939.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Предисловие 3

Д. Л. Аскинази и С. С. Ярусов. Определение потребности подзолистых почв в извести

I. Введение 5
II. Об определении кислотности почв 5
1. Формы почвенной кислотности 6
2. Химические методы определения кислотности почв и их нуждаемости в извести. 8
3. Определение подвижного алюминия в почве 20
III. Использование показателей почвенной кислотности для установления нуждаемости подзолистых почв в известковании. 23
1. Установление нуждаемости почв в известковании 24
2. Установление доз извести 28
3. Некоторые пути дальнейшего уточнения нуждаемости почв в известковании и дозировки извести. 30
IV. Приложение. Методы анализа известковых удобрений 33
1. Газоволюметрический метод определения общего содержания CO_2 карбонатов в известковых удобрениях. 34
2. Определение содержания CO_2 карбонатов в известковых удобрениях методом титрования. 35
3. Анализ жженой и гашеной извести 36
Литература 37

Д. Л. Аскинази, А. В. Соколов и И. П. Сердобольский. Определение фосфора в почвах в усвояемой для растений форме

I. Введение 38
II. Методы определения P_2O_5 42
1. Методы двойного осаждения по Войю. 42
2. Метод Лоренца 43
3. Объемный метод Лоренца-Шеффера 44
4. Колориметрический метод определения P_2O_5 по Денижe 45
5. Нефелометрический метод определения P_2O_5 А. Н. Лебедянцева 47
III. Методы определения валовой P_2O_5 в почве 50
1. Метод А. Н. Лебедянцева (нефелометрический) 50
2. Метод Эмерсона 51
3. Быстрый метод определения общего фосфора в почве по Труогу. 54
IV. Лабораторные методы определения усвояемого фосфора в почвах 54
1. Лимоннокислый метод Леммерманна-Фрезениуса 54
2. Лимоннокислый метод Кенига-Газенбеймера 56
3. Лимоннокислый метод Аррениуса 56
4. Вариант метода Аррениуса — микрометод, разработанный в ВИУАА . . . 58
5. Лимоннокислый метод Немеца 58
6. Метод Кирсанова 59
7. Метод Е. Труога 61
8. Метод Лоов-Рунке 62
9. Метод Брея 63
10. Метод Торнтона 64
11. Метод М. Ф. Моргана 65
12. Лактатный метод Эгнера 66
13. Определение воднорастворимой P_2O_5 69
V. Дополнительные анализы для суждения о подвижности P_2O_5 в почве 70
1. Метод определения воднорастворимой кремнекислоты в почве по Немецу . 70
2. Метод определения лимоннорастворимого железа в почве по Немецу 71

VI. Определение различных форм фосфора в почвах 71
1. Метод кривых растворимости фосфорной кислоты почвы по Бобко-Масловой 71
2. Метод учета поглощения P_2O_5 по Гиббарду 72
3. Определение потребности почв в фосфорной кислоте по учету «критической концентрации равновесия» по методу Демолона и Барбье 72
4. Метод Берд и Мерфи для прогноза потребности почв в фосфатах 73
5. Определение неорганических компонентов коагелей в почве по методу Тамма, а также гумусовых коллоидов по методу Гаардера 74
6. Определение органических и неорганических форм фосфора в почве . . 76
7. Методы определения подвижных форм фосфора карбонатных почв 82
Литература 89

Ф. В. Турчин. Методы определения степени обеспеченности почвы усвояемым калием

I. Методы определения доступного растениям калия при помощи лимоннокислых вытяжек 91
1. Метод Дайера 91
2. Метод Кенига-Газенбеймера 91
3. Метод Леммерманна-Фрезениуса 92
II. Методы определения доступного для растений калия при помощи слабых растворов минеральных кислот 93
1. Метод Франса 94
2. Метод Кирсанова 94
III. Методы определения доступного растениям калия путем обработки почвы раствором нейтральных солей (определение обменного калия) 96
1. Метод К. К. Гедройца 97
2. Метод А. Л. Масловой 98
3. Метод Пейве 98
4. Метод Брея 100
IV. Методы определения степени обеспеченности почвы калием путем применения водных и углекислотных вытяжек 102
1. Метод Немеца 102
2. Метод Митчерлиха 102
V. Определение валового содержания калия в почве 103
VI. Методы определения калия 104
1. Кобальтнитритные методы 104
2. Хлороплатинатный метод определения калия 106
3. Колориметрический метод определения калия восстановлением хлороплатината калия хлористым оловом 108
4. Метод хлорной кислоты 109
Литература 109

И. П. Сердобольский. Методы определения подвижных форм калия в карбонатных почвах

I. Кислотные вытяжки 111
II. Определение обменного калия в почвах 111
1. Метод Д. Гуссейнова 112
2. Метод Протасова 112
III. Определение корнеусвояемого калия по Диркcу и Шефферу 112
Литература 114

Ф. В. Турчин. Методы определения степени обеспеченности почвы азотом

I. Методы определения подвижных форм азота в почве 115
1. Метод Кенига и Газенбеймера 115
2. Метод Тюрина и Кононовой 116
3. Метод Немеца и Конповой 117
4. Метод Ваксмана 117
5. Методы диагностирования обеспеченности в почве азотистого питания растений по содержанию нитратов в тканях растений 118
II. Методы анализа азотистых соединений в почве 119
1. Определение общего азота по Кьельдалю и Иодльбауэру 119
2. Определение нитратного азота 120
3. Определение нитритов в водной вытяжке из почвы (по Гриссу) 122
4. Определение аммиака посредством реактива Несслера в водной и солевой (NaCl) вытяжке из почвы 123
Литература 124

ОПЕЧАТКИ

Стран.	*Строка*	*Напечатано*	*Должно быть*	*По чьей вине*
25	4 снизу	$> 75,5$	$> 5,5$	Коррект.
27	17 сверху	Сено и овсяная смесь	Вика и овсяная смесь	По оригин.
35	Табл. 18, столб. 762, 5 стр. 6 сверху	1,846	1,864	» »
35	Там же, столб. 771, стр. 4 снизу	1,849	1,949	Коррект.
99	31 сверху	20 мл	2,0 мл	По оригин.
106	17 сверху	тигель Нуча и тигель Гуча	тигель Нуча или тигель Гуча	» »
110	3 снизу	Nefec	Nemec	Типогр.
145	15 сверху	$SeB_4 + 2H_2O = SeO_2 + 4HB$	$SeBr + 2H_2O = SeO_2 + 4HBr$.	Коррект.
145	19 »	$SeO_2 + 2SeO_2 + 2H_2O = 2H_2SeO_4 + Se$	$SeO_2 + 2SO_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + Se$.	Редакт.

Е. В. Бобко. Содержание важнейших микроэлементов в почвах СССР и методика определения некоторых из них

I. Содержание микроэлементов в почвах СССР . . . 125
II. Методика определения некоторых микроэлементов . . . 129
1. Бор . . . 129
2. Медь . . . 137
3. Цинк . . . 139
4. Никель . . . 141
5. Фтор . . . 142
6. Селен . . . 145
Литература . . . 147

И. Д. Седлецкий и Д. Н. Иванов. Содержание меди в главнейших типах почв Союза ССР и спектральный метод ее определения

Спектральный метод определения меди в почвах . . . 151
Литература . . . 153

В. Н. Панфилов. Оборудование агрохимических лабораторий

I. Исследовательские агрохимические лаборатории институтов и опытных станций . . . 154
1. Постройка лабораторий . . . 154
2. Лабораторная мебель . . . 161
3. Оборудование специальных лабораторных комнат . . . 167
II. Агрохимические лаборатории МТС . . . 169
1. Вытяжная вентиляция . . . 170
2. Водопровод и канализация . . . 170
3. Снабжение лаборатории дестиллированной водой . . . 170
4. Лабораторные столы . . . 170
5. Вытяжной шкаф . . . 171
6. Оборудование специальных комнат . . . 171
Литература . . . 172

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
АН СССР за № 2037

Подписано к печати 5/IX 1944 г. Л60447.
Печ. л. 11. Уч.-издат. л. 18,75.
Тираж 2000 экз. Цена 12 руб. Зак.№ 515.

1-я Образцовая тип. треста «Полиграфкнига» при СНК РСФСР. Москва, Валовая, 28.

Цена 12 руб.

3 0112 078126395